PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 13. 1. Juli 1904. Redaktionsschluss für No. 14 am 6. Juli 1904. 5. Jahrgang.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Neuere Untersuchungen über Radioaktivität.

Von P. Curie.

(Schluss.)

Kondensation der Emanationen von Radium und Thor. — Die Herren Rutherford und Soddy haben entdeckt, dass die Emanationen von Radium und von Thor sich bei der Temperatur der flüssigen Luft verdichten. Ein Luftstrom, der mit Emanation geladen ist, verliert seine radioaktiven Eigenschaften beim Durchgang durch ein Schlangenrohr, welches in flüssige Luft getaucht ist. Die Emanationen bleiben in dem Schlangenrohr kondensiert; sie finden sich im gasförmigen Zustand wieder, wenn man das Schlangenrohr erwärmt. Die Radiumemanation verdichtet sich bei -150^0, die Thoremanation bei einer Temperatur zwischen -100^0 und -150^0. Man kann folgendes Experiment anstellen: Zwei Glasballons, ein grosser und ein kleiner, stehen miteinander in Verbindung; sie werden mit Gas gefüllt, welches durch Radium aktiviert ist. Man taucht den kleinen Ballon in flüssige Luft. Der grosse Ballon wird dann schnell inaktiv, während sich die ganze Radioaktivität in dem kleinen Ballon konzentriert. Unterbricht man dann die Verbindung zwischen den beiden Behältern und entfernt den kleinen Ballon aus der flüssigen Luft, so sieht man, dass der grosse Behälter nicht leuchtet, während der kleinere stärker leuchtet als zu Beginn des Versuches. Das Experiment ist sehr glänzend, wenn man Sorge getragen hat, die inneren Wandungen der Behälter mit phosphoreszierender Zinkblende zu überziehen.

Wenn man einen durch Thor- oder Radiumemanation aktivierten Platindraht zur Rotglut erhitzt, so verliert der Draht den grössten Teil seiner Aktivität. Fräulein Fanny Cook Gates hat gezeigt, dass diese Radioaktivität sich auf die in der Nachbarschaft des Drahtes befindlichen kalten festen Körper überträgt; dieselbe destilliert gewissermassen bei ziemlich hoher Temperatur über und geht durch die Zwischenstufe einer gasförmigen Emanation. Die induzierte Radioaktivität der festen Körper wäre also einer kondensierten Emanation analog.

Induzierte Aktivität infolge Aufenthaltes der Körper in gelöstem Zustande in einer radioaktiven Lösung, Uran *X*, Thor *X*. — Gewisse Körper werden zeitweise aktiviert, wenn sie sich in derselben Lösung mit radioaktiven Körpern befunden haben. Herr Giesel und Frau Curie haben auf diese Weise aktives Wismut hergestellt, indem sie ein Wismutsalz in einer Radiumsalzlösung auflösten. Herr Debierne hat in derselben Weise ein Baryumsalz in einer Lösung eines Aktiniumsalzes aktiviert; das so aktivierte Baryumsalz zeigte gewisse Analogien mit den Radiumsalzen und fraktionierte sich in derselben Weise; durch Krystallisation des Chlorsalzes konzentrierte sich die Aktivität in dem abgeschiedenen Salz.

Man gelangt auch durch verschiedene Prozesse dazu, die Aktivität des Urans mittels chemischer Niederschläge abzutrennen (Crookes, Soddy, Rutherford und Grier, Debierne, Becquerel). Man fügt beispielsweise Baryumchlorid zu einer Lösung von Urannitrat und fällt das Baryum als Sulfat aus durch Zufügen von etwas Schwefelsäure. Das niedergeschlagene Baryumsulfat wird abgetrennt und getrocknet und ist dann radioaktiv; es hat einen Teil der Aktivität des Urans mit sich genommen, denn das Uransalz, welches durch Eindampfen der Lösung zur Trockene zurückgewonnen wird, zeigt sich weniger aktiv als vor dieser Operation. Nach Verlauf einiger Monate hat aber das Baryumsulfat seine Radioaktivität verloren, während das Uransalz seine ursprünglichen Eigenschaften wiedergewonnen hat. Man kann annehmen, dass das Baryumsalz sich bei der Berührung mit dem Uran aktiviert hatte, oder auch dass es einen Teil der Aktivität desselben in einer besonderen Form mit fortgenommen hat. (Uran *X* nach Crookes.)

Die Herren Rutherford und Soddy haben gezeigt, dass, wenn man Thornitrat durch Ammoniak niederschlägt, dann das niedergeschlagene Thoroxyd weniger aktiv ist als gewöhnliches Thoroxyd. Dagegen ist die Flüssigkeit, aus der es ausgefällt wurde, radioaktiv; und dampft man sie zur Trockene ein, so erhält man einen sehr kleinen Rückstand, der aber 2500mal aktiver ist als das Thorsalz. (Sie nennen den radioaktiven Körper dieses Rückstandes Thor *X*.) Nach Verlauf einiger Wochen hat der Rückstand seine Aktivität verloren, das Thor *X* ist verschwunden, und das niedergeschlagene Thorsalz hat dagegen seine normale Aktivität wieder angenommen. Ausserdem sendet das Thor *X*, solange es besteht, reichlich Thoremanation aus.

Die Herren Rutherford und Soddy nehmen an, dass Uran X und Thor X Zwischenprodukte des Zerfalls von Uran und Thor seien. Das Thor würde z. B. dauernd Thor X erzeugen, dieses würde zerfallen unter Abgabe von Thoremanation, welche ihrerseits sich in induzierte Aktivität umsetzen würde.

Leitfähigkeit der atmosphärischen Luft. Emanation und induzierte Radioaktivität an der Oberfläche des Erdbodens. — Die Herren Elster und Geitel einerseits, Herr Wilson andererseits, haben gezeigt, dass die atmosphärische Luft immer einige elektrische Leitfähigkeit besitzt; diese Luft ist immer in leichtem Masse ionisiert. Diese Ionisierung scheint von vielerlei Ursachen herzurühren. Nach den Arbeiten der Herren Elster und Geitel enthält die atmosphärische Luft immer in sehr geringem Masse eine Emanation, welche der von den radioaktiven Körpern ausgesandten analog ist. In der Luft ausgespannte Metalldrähte, welche auf einem hohen negativen Potential erhalten werden, aktivieren sich unter dem Einfluss dieser Emanation. Auf Berggipfeln enthält die atmosphärische Luft mehr Emanation als in der Ebene oder am Meeresufer. Keller- und Höhlenluft ist besonders mit Emanation geladen. Ferner erhält man sehr emanationsreiche Luft, wenn man durch ein in den Erdboden getriebenes Rohr die dort vorhandene Luft aufsaugt. Die aus gewissen Mineralwässern gewonnene Luft enthält Emanation, während die im Meer- und Flusswasser enthaltene Luft fast emanationsfrei ist.

Die Leitfähigkeit der Atmosphärenluft beruht wahrscheinlich zum Teil auch auf sehr durchdringungsfähigen Strahlungen, welche den Raum durchsetzen, und deren Ursprung unbekannt ist. Endlich ist es wahrscheinlich, dass alle Körper eine leichte Radioaktivität besitzen, und dass die an der Erdoberfläche befindlichen die elektrische Leitfähigkeit der sie umgebenden Luft bewirken.

Zeitkonstanten, welche das Verschwinden der Emanationen und der induzierten Radioaktivitäten charakterisieren. — Wir haben gesehen, dass die radioaktiven Emanationen und die induzierten Radioaktivitäten der festen Körper von selbst verschwinden, und dass das Gesetz, nach welchem sie verschwinden, im allgemeinen ein einfaches Exponentialgesetz ist. Die Strahlungsintensität $\mathcal{J}$ ist als Funktion der Zeit t gegeben durch eine Formel von der Form

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 e^{-at},$$

wo $\mathcal{J}_0$ die Anfangsintensität der Strahlung und a eine Konstante ist. Dieses Exponentialgesetz ist vollständig bestimmt durch die Kenntnis einer Zeitkonstanten, welche z. B. in der vorstehenden Formel der reziproke Wert von a sein wird. Man kann auch als Konstante die Zeit annehmen, welche erforderlich ist, damit die Strahlungsintensität auf die Hälfte abnimmt.

Es ist sehr bemerkenswert, dass diese Konstanten unter den verschiedensten Umständen unveränderlich zu bleiben scheinen. So nimmt die Radiumemanation während jeder Periode von vier Tagen um die Hälfte ab, welches auch die Versuchsbedingungen sein mögen, und welches auch die Temperatur sei zwischen -180^0 und $+450^0$; die Schnelligkeit des Verschwindens ist die gleiche, ob die Emanation sich im Gaszustand (bei der Temperatur der Umgebung) befindet oder im kondensierten Zustand (bei -180^0). Die Eigenschaften der Radiumemanation liefern uns also ein unveränderliches Zeitmass, welches unabhängig ist von jeder Übereinkunft über die Einheiten.

Die Zeitkonstanten der Radioaktivität gestatten eine genaue Charakterisierung der Natur der verschiedenen radioaktiven Energien.

Folgende Zeiten sind erforderlich, damit die Aktivität auf die Hälfte ihres Wertes fällt:

für Radiumemanation 4 Tage,

für die Thoremanation 1 Minute und 10 Sekunden,

für Aktiniumemanation einige Sekunden,

für die von Radium induzierte Radioaktivität 1 Stunde (zu Beginn der Entaktivierung), 28 Minuten (für Zeiten über 2 Stunden nach Beginn der Entaktivierung),

für die von Thor induzierte Radioaktivität 11 Stunden,

für die von Aktinium induzierte Radioaktivität 36 Minuten.

So haben die Herren J. J. Thomson und Adam kürzlich gefunden, dass die Emanation des Wassers gewisser Quellen in der Weise verschwindet, dass sie in jeder Periode von 4 Tagen um die Hälfte abnimmt, und dass diese Emanation an festen Körpern eine induzierte Radioaktivität hervorruft, welche in etwa 40 Minuten zur Hälfte verschwindet. Man ist also zu der Annahme berechtigt, dass die in diesen Gewässern enthaltene Emanation von Radium herrührt.

Das gewöhnliche aus Monazitsand gewonnene Thor ist schwach radioaktiv. Das aus der Pechblende gewonnene Thor ist stark radioaktiv (Aktinium-Thor nach Debierne). Die Radioaktivität in beiden Fällen beruht nicht auf der Anwesenheit derselben radioaktiven Substanz, denn die Zeitkonstanten der Emanation und der induzierten Radioaktivität sind verschieden.

Gewisse radioaktive Körper, wie das Aktinium, haben niemals als reine Körper abgeschieden werden können, und man hat sogar

Grund zu der Annahme, dass die untersuchten stark aktiven Körper nur Spuren von ihnen enthalten. Die chemischen Reaktionen der Körper können nicht mit Sicherheit erkannt werden, wenn diese Körper sich nur in gelöstem Zustande befinden, mit anderen Substanzen untermischt. Es tritt dann bei den Ausfällungen ein Mitreissen ein, und die Wirkung der Reagenzien ist nicht diejenige, die man mit reinen Körpern erhalten würde. Die chemischen Reaktionen können also zur Charakterisierung des radioaktiven Körpers nicht mehr dienen; dieser wird dagegen unter allen Umständen charakterisiert sein durch die Zeitkonstante der von ihm ausgehenden Emanation und durch die der induzierten Radioaktivität, die er auf festen Körpern hervorruft.

Natur der Emanation. — Nach Herrn Rutherford ist die Emanation eines radioaktiven Körpers ein materielles radioaktives Gas, welches aus diesem Körper heraustritt. In der That verhält sich die Radiumemanation in vieler Hinsicht wie ein Gas.

Setzt man zwei Glasbehälter miteinander in Verbindung, von denen einer Emanation enthält, während der andere keine enthält, so verbreitet sich die Emanation in den zweiten Behälter, und wenn Gleichgewicht hergestellt ist, so stellt man fest, dass die Emanation sich auf die beiden Behälter im Verhältnis ihrer Volumina verteilt hat. Man kann sogar einen der beiden Behälter auf 350° bringen, während der andere auf der Temperatur der Umgebung verbleibt, und man findet, dass auch in diesem Falle sich die Emanation auf beide Behälter so verteilt, wie es ein vollkommenes Gas thun würde, welches dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz folgt.

Wir haben ferner gesehen, dass die Radiumemanation in die Luft nach dem Diffusionsgesetz der Gase diffundiert, und zwar mit einem Diffusionskoeffizienten, welcher dem der Kohlensäure vergleichbar ist. Endlich verdichten sich die Emanationen von Radium und Thor bei niederer Temperatur wie zu verflüssigende Gase.

Indessen muss doch darauf hingewiesen werden, dass man bisher keinen von der Emanation herrührenden Druck hat beobachten können, und ebensowenig hat man die Anwesenheit eines materiellen Gases durch Wägung feststellen können. Alle unsere Kenntnisse über die Eigenschaften der Emanation verdanken wir Messungen der Radioaktivität. Ebensowenig hat man bisher mit Sicherheit die Erzeugung eines charakteristischen von der Emanation herrührenden Spektrums festgestellt.

Man könnte übrigens die Emanation nicht wie ein gewöhnliches materielles Gas betrachten, denn sie verschwindet von selbst aus einer versiegelten Röhre, in die sie eingeschlossen ist, und die Geschwindigkeit dieses Verschwindens ist absolut unabhängig von den Versuchsbedingungen, besonders von der Temperatur.

Es ist sehr merkwürdig, dass die zahlreichen unter sehr verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche, chemische Reaktionen mit Emanation zu erzielen, unfruchtbar geblieben sind. Zur Erklärung dieser Thatsache nimmt Herr Rutherford an, dass die Emanationen Gase aus der Familie des Argon seien.

Auch die folgenden Thatsachen sind schwer zu erklären: Die Radiumemanation verdichtet sich bei —150°. Nun kann man nach Rutherford bei —153° einen dauernden Luftstrom über die verflüssigte Emanation streichen lassen, ohne dass diese mit fortgerissen würde. Indessen muss die Menge der verdichteten Emanation sehr klein sein, und wenn bei —153° der geringste Dampfdruck bestände, so würde die Emanation in einem Luftstrom sofort verdampfen. Des weiteren müsste die Temperatur der Verdichtung durch Abkühlung eine Funktion der in einem gegebenen Luftvolumen enthaltenen Emanationsmenge sein, wofür keine Anzeichen vorhanden sind.

Herr Debierne und ich haben gefunden, dass die Emanation mit äusserster Leichtigkeit durch die feinsten Löcher und Spalten fester Körper hindurch geht, da wo unter denselben Bedingungen die gewöhnlichen materiellen Gase nur mit sehr grosser Langsamkeit sich zu bewegen vermögen.

Herr Rutherford nimmt an, dass das Radium sich von selbst zerstört, und dass die Emanation eines der Produkte seines Zerfalls ist. Herr Debierne und ich haben beobachtet, dass ein festes Radiumsalz die Wände eines lufterfüllten Behälters, in dem es eingeschlossen ist, ziemlich schnell durch die von ihm entweichende Emanation aktiviert. Im Gegensatz hierzu geht die Aktivierung nur mit äusserster Langsamkeit vor sich, wenn man den Behälter vollständig evakuiert; sie tritt übrigens schnell wieder auf, sobald man wieder ein Gas hat einströmen lassen. Indessen verbreitet sich die Emanation viel schneller in einem Gas bei sehr niedrigem Druck als in demselben Gas bei Atmosphärendruck. Man wird also zu der Annahme geführt, dass die Emanation im Vakuum besondere Schwierigkeit findet, aus dem Radium zu entweichen.

Gasentbindung durch Radiumsalze. Heliumbildung. — Herr Giesel hat bemerkt, dass Radiumbromidlösungen beständig Gase in Freiheit setzen. Diese Gase werden besonders von Wasserstoff und Sauerstoff gebildet, und zwar ist das Verhältnis zwischen beiden das gleiche wie beim Wasser; sie können also von der Zersetzung des Lösungswassers herrühren. Die Herren Ramsay und Soddy haben aber

weiterhin in diesen Gasen die beständige Anwesenheit einer kleinen Menge Helium erkannt, welches sie durch sein mit einer Geisslerröhre erhaltenes Spektrum haben charakterisieren können. Die Heliumlinien waren noch von drei unbekannten Linien begleitet.

Ein festes Radiumsalz setzt auch beständig Gase in Freiheit, welche in einem geschlossenen Rohre einen Druck auszuüben vermögen. Auf diese Gasentbindungen lassen sich zwei Unfälle zurückführen, welche sich bei meinen Versuchen ereignet haben. Ein zugeschmolzenes Fläschchen aus dünnem Glas, welches fast vollständig mit ganz trocknem Radiumbromid gefüllt war, ist unter der Einwirkung einer schwachen Erwärmung explodiert. Eine Explosion ist ferner bei trocknem Radiumchlorid eingetreten, welches ich im Vakuum einer ziemlich schnellen Erhitzung bis auf 300° unterworfen habe; in diesem Falle sind es anscheinend die mit okkludierten Gasen angefüllten Bruchstücke des festen Salzes gewesen, welche die Explosion hervorgerufen haben.

In dem Augenblicke, in welchem man ein vor längerer Zeit bereitetes festes Radiumsalz in Wasser auflöst, stellt man eine reichliche Gasentwicklung fest.

Die spontane Erzeugung von Helium in einer luftdicht verschlossenen Röhre, welche Radium enthält, ist augenscheinlich eine neue Thatsache von fundamentaler Bedeutung. Die Herren Ramsay und Soddy haben weiterhin Radiumemanation angesammelt und dieselbe mit Sauerstoff unter niedrigem Druck in eine Geisslerröhre eingeschlossen. Sie haben neue Linien erhalten, welche sie der Emanation zuschreiben, und sie haben überdies festgestellt, dass das Heliumspektrum, welches ursprünglich nicht vorhanden war, allmählich in ihrer Röhre entstanden ist. Hiernach könnte das Helium eines der Produkte beim Zerfall des Radiums sein.

Zur Stütze der vorerwähnten Thatsachen kann man an einige von Frau Curie und mir am Anfang unserer Untersuchungen gemachte Bemerkungen erinnern. Wir waren überrascht worden durch die Thatsache der gleichzeitigen Anwesenheit von Uran, Radium und Helium in gewissen Mineralien. Wir haben 50 kg Baryumchlorid, wie es im Handel vorkommt, genommen, welches aus nicht uranhaltigen Mineralien stammt, und wir haben dieses Chlorid einer fraktionierten Krystallisation unterworfen, um zu sehen, ob es Spuren von Radiumchlorid enthalte. Nach langer Fraktionierung war der Hauptteil der Fraktionierung auf einige Gramm reduziert und zeigte sich keineswegs radioaktiv. Das Baryum enthält also Radium nur dann, wenn es aus Uranmineralien stammt. Dieselben Mineralien sind es auch, welche Helium enthalten. Man kann an eine Beziehung von Ursache und Wirkung denken bei der gleichzeitigen Anwesenheit dieser drei Substanzen.

Diese kurze Zusammenstellung der Untersuchungen über die Radioaktivität genügt, um die Bedeutung der wissenschaftlichen Bewegung zu zeigen, welche durch das Studium dieses Phänomens ins Leben gerufen ist. Die erhaltenen Ergebnisse sind geeignet, die Anschauungen zu modifizieren, welche man über die Unverwandelbarkeit der Atome, über die Erhaltung der Materie und die Erhaltung der Energie, über die Natur der Masse der Körper und über die im Raume verbreitete Energie haben könnte. Die grundlegendsten Fragen der Wissenschaft sind also wieder zur Diskussion gestellt. Neben dem theoretischen Interesse, welches sie erwecken, geben die Phänomene der Radioaktivität auch dem Physiker, dem Chemiker, dem Physiologen und dem Mediziner neue Wirkungsweisen an die Hand.

Litteratur-Übersicht.

Uranstrahlung: Becquerel, Comptes rendus, 1896, 1897, verschiedene Notizen. — Frau Curie, Comptes rendus, April 1898. — Rutherford, Phil. Mag. **47**, 109, 1899.

Radioaktive Mineralien: Frau Curie, Comptes rendus, April 1898.

Thorstrahlung: Schmidt, Wied. Ann. **65**, 141, 1898. — Frau Curie, Comptes rendus, April 1898. — Rutherford, Phil. Mag. **47**, 109, 1899. — Owens, Phil. Mag., Oktober 1899.

Poloniumstrahlung: P. Curie und Frau Curie, Comptes rendus, 18. Juli 1898. — Frau Curie, Revue générale des sciences, 30. Januar 1899. — Frau Curie, Comptes rendus, 8. Januar 1900; Doktordissertation, Juni 1903. — Becquerel, Comptes rendus **128**, 1230; **130**, 979 und 1154. — Marckwald, Ber. dtsch. Chem. Ges., Juni 1902 und Dezember 1902. — Becquerel, Comptes rendus, 16. Februar 1903, 27. April 1903 (α-Strahlen).

Radium: P. Curie, Frau Curie und M. Bémont, Comptes rendus, 26. Dezember 1898.

Atomgewicht des Radiums: Frau Curie, Comptes rendus, 13. November 1899, August 1900, 21. Juli 1902; Doktordissertation, 1903; diese Zeitschr. **4**, 456, 1903.

Spektrum des Radiums: Demarçay, Comptes rendus, Dezember 1898, November 1899, Juli 1900. — Giesel, diese Zeitschr. **3**, 578, 1902. — Runge und Precht, diese Zeitschr. **4**, 285, 1903.

Radiumstrahlung: P. und Frau Curie, Comptes rendus, 20. November 1899, 8. Januar 1900, Seite 73 und 76, 5. März 1900 (elektrische Ladung der Strahlen), 17. Februar 1902 (Leitfähigkeit von Flüssigkeiten unter der Einwirkung der Strahlen). — Becquerel, Comptes rendus, 4. und 11. Dezember 1899, 26. Dezember 1899, 29. Januar 1900, 12. Februar 1900, 9. April 1900, 30. April 1900. — Giesel, Wied. Ann. **69**, 91 und 834, 1899. — S. Meyer und V. Schweidler, Wien. Akad., 3. und 9. November 1899, 7. Dezember 1899. — Kaufmann, Nachrichten der k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1901, Heft 2. — Rutherford, Phil. Mag. **4**, 1, 1902.

α-Strahlen von Radium: Rutherford, Phil. Mag., Februar 1903. — Becquerel, Comptes rendus, 26. Januar 1903, 16. Februar 1903, Juni 1903. — Des Coudres, diese Zeitschr. **4**, 483, 1903. — William Crookes (Spinthariskop), Chemical News, 3. April 1903.

Vom Radium entwickelte Wärme: P. Curie und Laborde, Comptes rendus, 16. März 1903. — P. Curie, Roy. Inst., 19. Juni 1903.

Aktinium: Debierne, Comptes rendus, 16. Oktober 1899, 2. April und 30. Juli 1900, 16. Februar und 16. März 1903.

Radioaktives Blei: Giesel, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3779, 1901. — Hofmann und Strauss, Ber. dtsch. chem. Ges., **33**, 3126, 1900.

Radioaktivität aller Körper: Strutt, Philos. Trans. 1901, Phil. Mag., Juni 1903. — Mac Lennan und Burton, Phil. Mag., Juni 1903. — Lester Cooke, Phil. Mag., Oktober 1903.

Induzierte Radioaktivität und Radiumemanation: P. Curie, und Frau Curie, Comptes rendus, 6. November 1899. — P. Curie und Debierne, Comptes rendus, 1901 (5 Notizen). — P. Curie, Comptes rendus, 17. November 1902, 26. Januar 1903. — P. Curie und J. Danne, Comptes rendus, 9. Februar 1903 und 2. Juni 1903. — Dorn, Abhandl. Naturforsch. Ges. Halle, Juni 1900. — Rutherford, diese Zeitschr. **2**, 429, 1901 und **3**, 210, 1902. — Rutherford und Fräulein Brooks, Chem. News, 25. April 1902. — Rutherford und Soddy, Journ. Chem. Soc. London, April 1902. — Rutherford, diese Zeitschr. **3**, 254, 1902 und Phil. Mag., November 1902 und Januar 1903. — Rutherford und Soddy (Kondensation der Emanationen), Journ. Chem. Soc. London, 19. November 1902 und Phil. Mag., Mai 1903.

Induzierte Radioaktivität und Thoremanation: Rutherford, Phil. Mag., Januar 1900 und Februar 1900, und diese Zeitschr. **2**, 429, 1901. — Rutherford und Soddy, Journ. Chem. Soc. London, April 1902, und Phil. Mag. 1902, 370 und 569. — Rutherford, diese Zeitschr. **3**, 210 u. 254, 1902, und Phil. Mag., November 1902 und Januar 1903.

Radioaktivität und Ionisierung in der Atmosphäre und im Wasser der Quellen: Elster und Geitel, diese Zeitschr. 1900 und 1901. — Wilson, Proc. Roy. Soc. London, 1901. — Rutherford und Allen, Phil. Mag., 24. Dezember 1902. — Elster und Geitel, diese Zeitschr., **3**, 574, 1902. — Mac Lennan, Phil. Mag. **5**, 419. — Mac Lennan und Burton, Phil. Mag., Juni 1903. — Saake, diese Zeitschr. **4**, 626, 1903. — Lester Cooke, Phil. Mag., Oktober 1903. — J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases, Cambridge 1903.

Von Radium entbundene Gase: Giesel, Ber. dtsch. Chem. Ges. 1903, 347. — Ramsay und Soddy, diese Zeitschr. **4**, 651, 1903.

Physiologische Wirkungen der Becquerelstrahlen, Wirkung auf die Epidermis: Walkhoff, Photogr. Rundschau, Oktober 1900. — Giesel, Ber. dtsch. Chem. Ges. **23**. — Becquerel und Curie, Comptes rendus **132**, 1289.

Wirkung auf das Auge: Giesel, Naturforscherversammlung 1899. — Himstedt und Nagel, Ann. der Physik, **4**, 1901.

Physiologische Wirkungen: Aschkinass und Caspari, Ann. der Physik, **6**, 570, 1901. — Danysz, Comptes rendus, 16. Februar 1903. — Bohn, Comptes rendus, 27. April und 4. Mai 1903.

Lupusbehandlung: Danlos, Soc. de dermatologie 7. Novbr. 1901. — Hallopan und Gadand, Soc. de dermatologie, 3 Juli 1902. — Blandamour, Dissertation, medizinische Fakultät in Paris, 1902.

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen März 1904.)

Weitere Versuche über die Entwickelung von Helium aus Radium.[1])

Von Sir William Ramsay und Frederick Soddy.

Die Untersuchung, von der ein vorläufiger Bericht bereits in den „Proceedings" (Band 72, S. 206 u. 208) gegeben worden ist, ist in der Absicht fortgesetzt worden, das Volumen der Emanation festzustellen, welches in gegebener Zeit von einem gegebenen Gewicht Radium in Form von Bromid entwickelt wird, und ebenso die aus der spontanen Umwandelung der Emanation entstehende Heliummenge.

Infolge der nur winzigen Menge Material, die uns zu Gebote stand, war die Untersuchung einigermassen beschwerlich; wir waren jedoch in der Lage, recht übereinstimmende Ergebnisse bei der Messung sowohl des Helium- als auch des Emanationsvolumens zu erzielen. Vorliegende Arbeit giebt eine Beschreibung des angewandten Apparates, der Versuchsmethoden, und die quantitative Beziehung zwischen Radium und seinen Produkten.

Die inaktive Natur der Emanation des Thoriums war der Gegenstand einer Untersuchung von Rutherford und Soddy.[2]) Dieselben kamen zu der Schlussfolgerung, dass „diese ein chemisch inertes Gas ist, welches seiner Natur nach den Gliedern der Argongruppe ähnelt". Und sie fahren fort: „Man kommt ganz natürlich auf die Vermutung, dass die Anwesenheit von Helium in Mineralien und sein beständig gemeinschaftliches Vorkommen mit Uran und Thorium mit ihrer Radioaktivität im Zusammenhange steht." Die Entdeckung war auf diese Weise Gegenstand einer Prophezeiung. Sie erfolgte auf den Versuch hin, das Spektrum der Emanation zu erhalten. In der Annahme, dass das Spektrum, wenn es lichtstark ist, sich würde beobachten lassen, wenn die Emanation mit einem Gase mit einfachem Spektrum gemischt wird, wurden die ersten Versuche in der Weise ausgeführt, dass man die Emanation mit Helium vermischte; es stellte sich jedoch bald heraus, dass das Heliumspektrum das Spektrum der Emanation an Intensität so sehr übertraf, dass dieses gänzlich verdeckt wurde. Versuche über Entfernung der nicht zu der Argongruppe gehörigen Gase aus der Emanation überzeugten uns, dass es in so geringer Menge vorhanden war, dass ganz besondere Vorrichtungen zu ihrer Behandlung nötig wären. Alle Apparate wurden daher in winzigem Massstabe aus Kapillarröhren hergestellt, die weniger als einen halben Millimeter im Durchmesser massen. Annähernde Messungen der Dimensionen des Apparates in Centimetern sind in den Skizzen angegeben.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung des ersten Apparates, der bald beiseite gelegt wurde; es soll nur erwähnt werden, dass ein Versuch gemacht wurde, die Emanation in *A* aufzuspeichern, welches eine Lösung von mehreren Gramm unreinen, aus sehr unreinem Carbonat erhaltenen Chlorides enthielt, ihr Spektrum sollte in einer U-förmigen Röhre *B* untersucht werden, die, wie ersichtlich, aus Kapillarrohr bestand, mit Elektroden aus Platin.

1) Vor der Royal Society vorgetragene Arbeit.

2) Phil. Mag. (6), **4**, 581, 1902.

Das Spektrum war das von Kohlenoxyd und -dioxyd.

Versuch 1. Eine kurze Beschreibung dieses Versuches ist bereits gegeben worden.[1]) Zwanzig Milligramm Radiumbromid wurden aufgelöst, indem man im Vakuum abgekochtes Wasser zu den Krystallen in der Röhre A (Fig. 1) einliess, welche vorher mit der Pumpe von aller Luft befreit worden waren. Das Bromid war, wie ein Schreiben des Händlers uns mitteilte, ungefähr $2^1/_2$ Monate vorher in festem

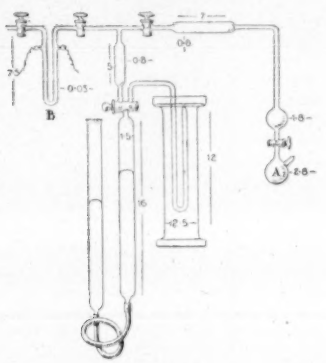


Fig. 1.

Zustande dargestellt worden. Das entwickelte elektrolytische Gas, das die Emanation enthielt, wurde mit der Pumpe aufgesammelt und in den Apparat eingebracht, von dem in Fig. 2 eine schematische Darstellung gegeben ist. Vorher war der ganze Apparat luftleer gemacht worden und hatte man ihn mehrere Male mit Sauerstoff ausgewaschen, der durch die Gasbürette eingelassen wurde. Auch die Emanation wurde in einer Röhre gesammelt, welche für Sauerstoff benutzt worden war, da jeder Stickstoff aus der Röhre entfernt gehalten werden sollte, um so sein schwer zu entfernendes Spektrum zu vermeiden.

Das Gas, von dem etwa ein halber Kubikcentimeter vorhanden war, wurde in die Gasbürette durch den umgekehrten Heber A hineingelassen; während der Sperrhahn umgekehrt war, wurde es langsam in die Röhre B eingeführt, welche eine Spirale aus dünnem teilweise oxydiertem Kupferdraht enthielt, und welche vorher luftleer gemacht worden war; während der Einführung des Gases wurde die Kupferspirale durch einen elektrischen Strom auf Rotglut erhalten. Das erzeugte Wasser wurde in der Röhre C absorbiert, welche Phosphorpentoxyd enthielt. Dann wurde Quecksilber in B und C eingelassen, so dass das Gas durch den Hahn D hindurch verdrängt wurde, der hierauf geschlossen wurde. Die Vakuumröhre F war vorher bis zur Phosphoreszenz ausgeglüht worden. Die Vakuumröhre ist in annähernd natürlicher Grösse in Fig. 3 abgebildet; ihre Kapazität betrug ungefähr ein Drittel von der des U-Rohres und der Hilfsröhren. Das Spektrum von Kohlendioxyd war allein sichtbar. Wenn eine Flasche und eine Funkenstrecke eingeschaltet wurden, so bemerkte man beim Vergleiche des Spektrums mit der Flaschenentladung in einer ähnlichen, Kohlendioxyd enthaltenden Röhre eine gelbe Linie in dem von Radium abgegebenen Gase, und ferner eine hellblaue Linie, welche in dem Spektrum des reinen Dioxydes fehlt. Das Heliumspektrum wurde hierauf durch ein Vergleichprisma hineingeworfen, und es blieb kein Zweifel, dass die gelbe Linie wirklich D^3 war. Dadurch, dass die U-Röhre abgekühlt wurde, wurden Emanation und Dioxyd kondensiert, und das Heliumspektrum nahm dann einen bedeutend stärkeren Glanz an. Nach Verlauf einer Stunde wurde die Röhre abgeschmolzen. Die Lage der D^3-Linie wurde mit einer Genauigkeit von $^1/_{10}$ der Entfernung zwischen den beiden Natriumlinien D^1 und D^2 bestätigt.

Versuch 2. Ein zweiter Apparat, der dem ebenerwähnten ähnelt, wurde aus ganz frischem Glase hergestellt, so dass jede Möglichkeit einer Verunreinigung mit Helium ausgeschlossen war; die Beobachtung wurde mit 31,8 Milligramm Radiumbromid wiederholt, welches Herr Prof. Rutherford freundlichst zur Verfügung stellte, und das wenigstens 3 Monate lang in festem Zustande aufbewahrt worden war. Der Apparat wurde, wie dies in den punktierten Linien in Fig. 2 angegeben ist, ein wenig abgeändert, so dass die Entnahme der Gase durch die Pumpe hindurch vermieden werden konnte.

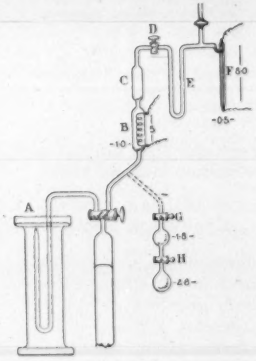


Fig. 2.

1) l. c., S. 206.

Wie früher wurde der ganze Apparat mit Sauerstoff ausgewaschen, und die Kupferspirale wurde in Sauerstoff ausgeglüht, so dass sie oberflächlich oxydierte und der Überschuss an Wasserstoff sowie auch die Bestandteile des zersetzten Wassers behandelt werden konnten.

Nachdem das Gas durch Öffnen der Hähne *GH* eingelassen worden war, erhielt man die Kupferspirale $^3/_4$ Stunden lang glühend. Die U-Röhre wurde hierauf mit flüssiger Luft abgekühlt und der Hahn *D* geöffnet. Dann konnte man die D^3-Linie sehen. In die Röhren *DC* wurde Quecksilber hineingelassen und die Vakuumröhre abgeschmolzen. Sie zeigte nunmehr sowohl das ganze sichtbare Heliumspektrum mit Ausnahme des schwachen am wenigsten brechbaren Rot, als auch die gelben, grünen und violetten Quecksilberlinien. Zwei nicht zu identifizierende Linien wurden gleichfalls gemessen, deren annähernde Wellenlänge 6154 und 5675 waren, und zwar war die erstere schwach, aber deutlich und die letztere ziemlich hell. Die Vakuumröhre zeigte im Dunkeln kein merkliches Leuchten, woraus hervorging, dass die Emanation fast vollständig entfernt worden war. Die U-Röhre wurde hierauf mit der Pumpe in Verbindung gesetzt, die immer noch von flüssiger Luft umgeben war; es liess sich jedoch kein Gas entnehmen; jetzt hatte die U-Röhre wahrscheinlich 2—3mal die Kapazität der Vakuumröhre, und bei der niedrigen Temperatur flüssiger Luft muss fast 20mal soviel Helium in derselben verblieben sein. Sie zeigte im Dunkeln ein helles Leuchten. Der Zugang zur Pumpe wurde hierauf abgeschlossen und die flüssige Luft entfernt. Als man wieder die Verbindung herstellte, beobachtete man im Dunkeln eine Leuchterscheinung; die leuchtende Emanation ging etwas langsam durch die Kapillarröhre hindurch, schnell an den weiteren Verbindungsröhren entlang, wurde hierauf beim Durchgange durch das fest eingesetzte Phosphorpentoxyd gehemmt und füllte schliesslich das Reservoir der Töplerschen Pumpe an. Als man das Reservoir in die Höhe zog, zeigte es sich, dass das glühende Gas einen Bruchteil einer Sekunde lang auf der Quecksilberfläche lag und mit dem fallenden Quecksilber hinabfiel; es verbreitete sich jedoch bald durch Diffusion durch das ganze Reservoir hindurch.

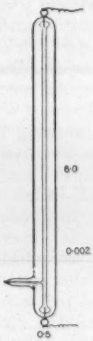


Fig. 3.

Die ausgepumpte Gasblase wurde mit einem Tropfen Pottasche behandelt, wobei ein beträchtlicher Bruchteil absorbiert wurde. Bis zum nächsten Tage hatte das Volumen der Blase zugenommen.

Da alle Emanationsproben das Spektrum von Kohlendioxyd zeigten, dessen Anwesenheit man der Oxydation des Fettes an den Hähnen zuschrieb, wurde ein Apparat konstruiert, bei dem die Benutzung von Hähnen soviel wie möglich vermieden wurde. Die gesamte Emanation von ungefähr 60 mgr Radiumbromid wurde in die Bürette *A* (Fig. 4) eingeführt, wobei das einzige anwesende Gas Sauerstoff war. Von der Bürette aus ging es durch die Kugel *B*, welche eine konzentrierte Lösung von Pottasche enthielt; hierauf ging es durch *C* hindurch, welches mit fester Pottasche angefüllt war und wurde durch Berührung mit dem Phosphorpentoxyd in *D* seiner Feuchtigkeit beraubt. Das Niveau des Quecksilbers im Ventil war bei *E*, so dass die Emanation die Spirale *G* erreichte, welche mit flüssiger Luft abgekühlt war; die gesamte Emanation wurde durch den Zutritt von etwas reinem Sauerstoff aus *A* in die Spirale hineingespült; als dieselbe mit der Pumpe luftleer gemacht wurde, war das Gas nicht leuchtend, woraus hervorging, dass die Emanation in der Spirale fast vollständig zurückgehalten worden war. Hierauf liess man Quecksilber in das Ventil steigen, bis die Kugel *F* gefüllt war; die Verbindung mit der Pumpe wurde hierauf bei *H* zugeschmolzen, und dann liess man die Spirale sich erwärmen. Die Emanation in der Vakuumröhre zeigte ein hellgrünes Spektrum; als man jedoch die Spirale mit Quecksilber anfüllte und die Vakuumröhre abschmolz, wurde das Spektrum von Kohlensäure sichtbar; D^3 war nicht zu sehen.

Am nächsten Tage sah man diese Linie, aber sehr schwach; ihre Stärke nahm von Tag zu Tage zu, und nach 5 Tagen waren sowohl die gelben, grünen und zwei blaue Linien als die violette Linie sichtbar; ihre Identität wurde vermittels eines Vergleichsspektrums bewiesen.

Weitere Versuche wurden noch ausgeführt, bei denen die erhitzte Kupferspirale durch eine Röhre ersetzt wurde, welche ein Stückchen Phosphor enthielt; die Emanation wurde aus

der Kondensationsröhre mit einigen Sauerstoffblasen herausgespült. Die Kugel mit Pottaschelösung wurde behalten, aber die feste Pottasche wurde durch festes Baryumhydroxyd ersetzt. Diese Methode war nicht so wirksam zur Entfernung der Kohlensäure; als man jedoch die Röhre 3 Tage lang aufbewahrte und

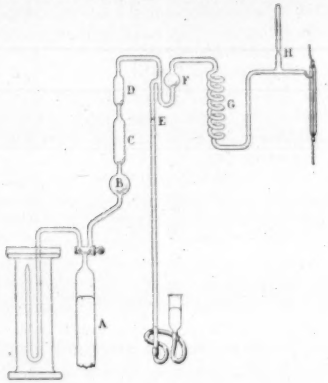


Fig. 4.

die Kohlensäure mit flüssiger Luft kondensierte, war D^3 leicht sichtbar, wenn sie auch durch das Spektrum von Kohlenoxyd abgeschwächt war.

Bei zwei Gelegenheiten wurden nacheinander die aus beiden Lösungen von Radiumbromid entwickelten Gase vermengt, nachdem man sie 4 Tage lang sich hatte aufspeichern lassen; man erhielt in beiden Fällen je etwa 2,5 ccm; sie wurden in ähnlicher Weise untersucht. In diesem Falle wurden nur die nicht kondensierbaren Gase untersucht, während man die Emanation zurückbehielt. Während bei der Emanation fast alles in die Vakuumröhre eingebracht werden kann, ist bei permanentem Gase nur ungefähr ein Zwanzigstel für Spektraluntersuchungen brauchbar. Die D^3-Linie des Heliums liess sich nicht feststellen.

Nun kamen die Ferien, und die das aufgelöste Radiumbromid enthaltenden Kugeln wurden mit einem Quecksilberbehälter und mit einem Manometer verbunden, so dass der Druck nicht ansteigen und die Glocken zum Zerspringen bringen konnte. Das Gas sammelte sich 60 Tage lang; seine Zusammensetzung war: Wasserstoff 19,48 ccm; Sauerstoff 10,37 ccm; Stickstoff 1,02 ccm = 30,87 ccm.

Der Stickstoff kam offenbar von Undichtigkeit. Nachdem man ein Viertel seines Volumens Sauerstoff abgezogen hatte, besass das übrige Gas so ziemlich die Zusammensetzung elektrolytischen Gases. Das Aufsammeln erfolgte mit einer Geschwindigkeit von etwa $^1/_2$ ccm pro Tag.

Versuch 3. Der Zweck des Versuches, von dem nunmehr die Rede sein soll, bestand darin, dass die Heliummenge abgeschätzt werden sollte, indem man die Intensität seines Spektrums mit der des Spektrums einer bekannten Menge Helium bei bekanntem Druck verglich.

Dieses Gas brachte man zum Explodieren und erhielt dann einen Rückstand von Stickstoff; es wurde hierauf mit einem grossen Überschuss an Sauerstoff vermengt und bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd einige Stunden lang einem Funkenspiel ausgesetzt, um den Stickstoff zu entfernen. Der Sauerstoff wurde hierauf mit Hilfe von Phosphor entfernt, und die übrigbleibende winzige Blase wurde mit einer Sauerstoffblase vermischt, um sie in den Apparat hineinzuspülen, an den die Vakuumröhre festgeschmolzen war. Wie bereits beschrieben, war dieser Apparat von dem in Fig. 2 dargestellten nicht verschieden, nur dass die Röhre mit der Kupferspirale durch eine andere Röhre ersetzt worden war, welche ein Stück Phosphor enthielt, um so den Sauerstoff zu entfernen. Der Phosphor wurde erwärmt und verzehrte den Sauerstoff. Das Gas wurde hierauf vermittels Quecksilber durch eine abgekühlte U-Röhre hindurchgetrieben, und ein Teil erreichte die Vakuumröhre. Der Strom wurde einen Augenblick hindurchgeschickt; dann sah man die D^3-Linie, aber auch Stickstoff war in kleiner Menge vorhanden. Hierauf wurde die Röhre abgeschmolzen.

Das Volumen der Spektralröhre mit der U-Röhre war vorher in der Weise bestimmt worden, dass man sie zwanzigmal mit Luft angefüllt und jedesmal wieder ausgepumpt hatte; nach dieser Messung betrug das Gesamtvolumen 0,310 ccm, und nachdem die U-Röhre abgeschmolzen worden war, wurde dasselbe Verfahren mit der U-Röhre und den Verbindungen ohne die Spektralröhre wiederholt. Auf diese Weise fand man, dass das Volumen der Spektralröhre 0,165 ccm betrug.

Eine ganz ähnliche Spektralröhre aus demselben Glase von derselben Länge wurde an eine Kugelröhre befestigt, von der sie durch Drehen eines Hahnes abgeschlossen werden konnte; die Kugelröhre konnte gleichfalls mit einem Hahn von der Pumpe abgeschlossen werden. Die Kapazität der Spektralröhre sowohl als die der Kugelröhre war bekannt. Eine bekannte Menge Helium wurde in die Kugelröhre und die Spektralröhre vermittels eines umgedrehten Hebers mit 2 Hähnen eingeführt; das Volumen zwischen den Hähnen betrug 0,0268 ccm. Da das Volumen der Spektralröhre mit den Verbindungsröhren 1,68 ccm und das der Kugelröhre 1,25 ccm betrug, wenn das in der Spektralröhre enthaltene Gas sich in die luftleer gemachte Kugelröhre

ausdehnen konnte, wurde das Volumen im Verhältnis 1,68/1,25 + 1,68 oder 0,57 verkleinert. Die Spektralröhre mit dem Bruchteile des Heliums, das sich 60 Tage lang angesammelt hatte, wurde mit der Helium enthaltenden in Serie geschaltet, so dass beide Röhren von derselben Stromstärke durchflossen wurden, und ihre Spektra wurden auf die Helligkeit der D^3-Linie hin verglichen. Es war nötig, den Inhalt der Heliumröhre siebenmal zu teilen, bevor man die D^3-Linie als etwa gleich stark in beiden Spektralröhren ansehen konnte. Wenn man dieses Verhältnis mit dem Volumen des bei atmosphärischem Druck in den Apparat eingelassenen Heliums multipliziert, so ist das Volumen, welches nach Luftleermachen im Apparate verbleibt, gegeben durch:

$$(0{,}57)^7 \times 0{,}0268 = 0{,}000517 \text{ ccm}.$$

Nun war das Volumen der Heliumröhre mit den Verbindungsröhren zufällig so ziemlich 10mal so gross wie das der Spektralröhre allein (1,65 und 0,165); daher enthielt die Spektralröhre 0,000052 ccm oder 0,052 cbmm. Die ganze erhaltene Menge war etwa zweimal so gross oder 0,1 cbmm.

Da ein Liter Helium 0,18 g wiegt (seine Dichte ist zweimal so gross wie die vom Wasserstoff), so wiegt 0,1 cbmm 0,000018 mg. Dieser Betrag ist das Produkt von 50 mg Radiumbromid in 70 Tagen; daher muss ein Gramm Bromid in einem Jahre 0,0022 mg ergeben. Es ist zu erwähnen, dass das Spektrum von Argon anwesend war und dies mag bei dieser Abschätzung ernstlich gestört haben. Ausserdem kann das Helium eingedrungen und im Glase geblieben sein.

Versuch 4. Es erschien angängig zu sein, die Messung des wirklichen Volumens der Emanation in einer feinen Kapillarröhre zu versuchen. In der Annahme, dass jede käufliche Kapillarröhre zu weit sein würde, zogen wir eine sehr enge Röhre aus, welche an ihrem Ende mit einer eingeschmolzenen Elektrode versehen war. Sie zeigte sich jedoch sehr unregelmässig, und die Ergebnisse in Bezug auf das Volumen sind nicht zuverlässig. A ist die Kapillarröhre mit einer in ihr oberes Ende eingeschmolzenen Platinelektrode aus sehr dünnem Drahte; das Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, welches die Emanation enthielt, wurde in die Explosionsbürette F durch den umgedrehten Heber E eingeführt; etwas feuchte Pottasche war oben in die Bürette eingeschmolzen worden, um aus den Gasen alles etwaige Kohlendioxyd zu entfernen, welches von der Flamme hervorgerufen sein konnte, durch die jeder organische Staub in der Bürette verbrannt wurde. Nachdem die Gase zur Explosion gebracht worden waren, wurde der Überschuss an Wasserstoff zugleich mit der Emanation eine Zeitlang mit der Pottasche in Berührung gelassen. Nachdem der obere Teil des Apparates vollständig luftleer gemacht worden war, wurde die Verbindung mit der Pumpe abgeschlossen, und die zu dem Reservoir der Bürette führende Röhre abgeschnitten; als die Verbindung durch Drehen des Hahnes der Bürette hergestellt wurde, traten Wasserstoff und Emanation in den Apparat. Hierauf wurde flüssige Luft in die äussere weite Röhre C hineingegeben, so dass sie die Röhre B abkühlte, wo die Emanation sich kondensierte. Nachdem man das Reservoir der Bürette mehrere Male gehoben und gesenkt hatte, um die Emanation in die Röhre D zu befördern, wurde der Hahn der Bürette geschlossen und der zur Pumpe führende geöffnet. Als wir wieder vorsichtig den Hahn der Bürette geöffnet hatten, liessen wir das Quecksilber aufsteigen und durch die Röhre D mit Phosphorpentoxyd bis nach G gehen; dann wurde das Auspumpen vollendet, bis nicht mehr die geringste Spur einer Blase durch die Pumpe hindurchging. Der zur Pumpe führende Hahn wurde geschlossen und der Hahn der Bürette geöffnet, bis das Quecksilber fast bis an die Röhre D gestiegen war. Als wir das Zimmer verdunkelten, zeigte sich die Röhre D in hellem Glühen; es war sogar möglich, bei ihrem Licht eine Uhr abzulesen. Die flüssige Luft liess man verdunsten; das Reservoir der Bürette wurde gesenkt und sein Hahn geöffnet; durch sanftes Heben des Reservoirs konnte die Emanation in der Kapillarröhre A vollständig gesammelt werden. Das Volumen der Emanation wurde von einem Tage zum andern vermittels eines Ablesungsfernrohres bestimmt. Es zog sich regelmässig zusammen; die Röhre war nach einigen Tagen tief purpur gefärbt und dies erschwerte die Ablesung; man konnte jedoch bei einer hellen

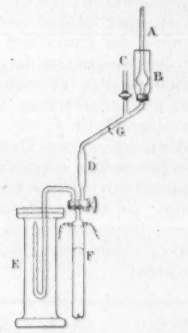


Fig. 5.

Beleuchtung von hinten das Aufsteigen des Quecksilbers verfolgen. 28 Tage lang wurde kein Versuch gemacht, eine Entladung hindurchzuschicken; nach diesem Zeitraume hatte sich die Emanation bis auf ein Volumen zusammengezogen, das nur 0,1 mm von der Kapillarröhre bei einem Druck von ungefähr 50 mm einnahm, das jedoch sein Leuchten bis zum letzten Augenblick bewahrte, nur dass die beleuchtete Röhrenlänge immer kürzer und kürzer wurde. Wenn man den Quecksilberdampf durch Abkühlen der Kugel B mit flüssiger Luft ausfror, so wurde das Heliumspektrum sichtbar und zu gleicher Zeit war die Wirkung des Durchganges der Entladung die, dass in der Kapillarröhre wieder Gas dargestellt wurde.

Nach Abschluss des Versuches wurde die Spitze der Röhre unmittelbar unterhalb des Platindrahtes abgeschnitten und die Kapillardepression bei verschiedenen Niveaus gemessen. Die Kapillarröhre wurde hierauf abgeschnitten und das Volumen durch Auswägung mit Quecksilber bestimmt; sie wurde hierauf durch Verschieben eines Quecksilberfadens unter einem Ablesemikroskop kalibriert. Die schliesslichen Ergebnisse waren:

Zeit	Volumen	
Beginn	0,124	cbmm
1 Tag	0,027	„
3 Tage	0,011	„
4 „	0,0095	„
6 „	0,0063	„
7 „	0,0050	„
9 „	0,0041	„
11 „	0,0020	„
12 „	0,0011	„
4 Wochen	0,0004	„

Das verhältnismässig grosse Volumen beim Beginn ist sehr auffällig: wir können es nur anführen; möglicherweise kam es von dem Steckenbleiben des Quecksilbers in der Kapillarröhre, die unten enger war.

Versuch 5. Der vorige Versuch wurde diesmal mit einer regelmässigen Kapillarröhre wiederholt, deren Volumen pro cm 0,24 cbmm betrug. Ihr Kaliber war regelmässig, und die von der Kapillarität herrührende Depression betrug 56,2 mm Quecksilber. Sie wurde ebenso wie die Kugel, in der die Emanation kondensiert werden sollte, bis zum Beginn der Rotglut erhitzt, während ausgepumpt wurde. Die Emanation wurde eingebracht, der begleitende Sauerstoff weggepumpt und der Mantel von flüssiger Luft entfernt. Das Volumen der Emanation wurde sofort bei verschiedenen Drucken abgelesen. Folgende Tabelle giebt die Längen der Kapillarröhre, die entsprechenden Volumina, die nach der Kapillarität korrigierten Drucke und die Produkte aus Volumen und Druck.

Röhrenlänge:	Vol. in cbmm: v	Druck in mm: p	Druck mal Volum: p^v
6,80	0,163	132,4	21,6
2,30	0,0552	333,4	18,4
1,55	0,0372	518,1	19,3
1,20	0,0288	644,8	18,6
0,95	0,0228	765,8	17,5
2,55	0,0612	309,2	18,9
11,90	0,372	55,3	20,6

Der Durchschnittswert des Produktes ist 19,3, und das Volumen beträgt bei normalem Drucke 0,0254 cmm. An demselben Nachmittage wurden zahlreiche Ablesungen vorgenommen, und es stellte sich heraus, dass das Stocken des Quecksilbers in der Kapillarröhre die Feststellung des wirklichen Volumens erschwerte. Da jedoch der Druck zunächst erhöht und hierauf erniedrigt wurde, kann dieser Wert von der Wahrheit nicht weit entfernt sein. Nun ist ein sehr auffälliger Umstand zu erwähnen. Während die Emanation bei dem früheren Versuche sich während ihrer ganzen Lebensdauer zusammenzog, war bei diesem Versuch eine regelmässige Ausdehnung zu beobachten, die zunächst schnell erfolgte und hierauf langsam von Tag zu Tag abnahm. Zwischen 5 Minuten nach 1 Uhr und 7 Uhr, während der Druck konstant auf 55,3 mm erhalten wurde, nahm der Wert von p^v von 20,6 bis auf 48,4 zu. Dies war am 20. Januar. Am 21. hatte p^v bis auf 71,2 zugenommen und blieb dann den ganzen Tag über so ziemlich konstant; es erschienen 3 kleine Blasen in dem Quecksilberfaden unterhalb des Niveaus der Emanation. Am 22. hatte der Wert von p^v bis auf 56,5 abgenommen, und das Volumen der Blasen hatte bis auf 2,7 mm Länge in der Röhre zugenommen. Am 23. nahm die Emanation so ziemlich dasselbe Volumen ein, aber die Länge der Blasen hatte bis auf 4,1 mm zugenommen. Die Anwesenheit dieser Blasen machte das Erzielen korrekter Ablesungen unmöglich, da das „Stocken" des Quecksilbers bedeutend stärker geworden war. Am 25. hatte p^v weiter bis auf 51,2 abgenommen, während die von den Blasen eingenommene Länge bis auf 5,5 mm zugenommen hatte. Am 3. Februar hatten sich die Blasen mit der Emanation vereinigt; der Wert von p^v war 132,5, und das Volumen des Gases unter normalem Drucke 0,174 cbmm. Am 9. hatte p^v bis auf 166 zugenommen, und betrug das Volumen bei normalem Drucke 0,224 cbmm. Schliesslich wurde das Gasvolumen am 12. bei normalem Drucke gemessen; es betrug 0,262 cbmm. Das Niveau des Quecksilbers wurde hierauf erniedrigt und das Gas ausgepumpt; dasselbe zeigte ein glänzendes Heliumspektrum. Die Röhre wurde darauf erhitzt, und das Volumen des absorbierten Gases betrug 0,103 cbmm bei

normalem Drucke; es zeigte auch das Heliumspektrum, aber die Röhre wurde, bevor dies bestätigt werden konnte, durchbohrt.

Diese Ergebnisse sind im Lichte der früheren Versuche einigermassen unerklärlich. Es waren bei dem zweiten Versuche strengere Vorsichtsmassregeln getroffen worden, um die Kapillarröhre von Gas zu befreien, als dies bei dem ersten Versuche der Fall war, und doch traten unter der Quecksilberoberfläche Blasen auf. Vielleicht war es dem Helium wegen der Eigenschaften des Glases, aus dem die erste Röhre gemacht war, möglich, in seine Masse leichter als bei dem zweiten Versuche einzudringen. Aber in jedem Falle ist das erzeugte Volumen von derselben Grössenordnung, wie folgende Betrachtung lehren wird.

Wenn man annimmt, dass die Emanation aus einem bestimmten Bruchteile Radium entsteht, der pro Sekunde zerfällt, so lässt sich dieser Bruchteil aus dem Volumen der Emanation und aus der Ansammlungszeit berechnen. Die Emanation sammelt sich an, bis die Erzeugungsgeschwindigkeit der Geschwindigkeit gleichkommt, mit der das Verschwinden erfolgt, und dann bleibt die Menge konstant. Es möge Q_x die Gleichgewichtsmenge und Q_t die nach einer Zeit t vorhandene Menge sein; dann ist

$$Q_t/Q_x = 1 - e^{-\lambda t},$$

wobei t in Sekunden ausgedrückt ist und λ eine konstante Grösse ist, welche das Verhältnis ausdrückt, in dem sich die Emanation pro Sekunde verändert, nämlich $1/463{,}000$.[1])

Das angewandte Radiumbromid wog ungefähr 60 mg. Nimmt man an, dass die Verbindung ungefähr ihr halbes Gewicht Radium enthielt (Radium 225; Brom + 2 H_2O 196), so kann man annehmen, dass die Radiummenge ungefähr 0,03 g betrug. Bei dem ersten Versuch betrug die Ansammlungszeit t 8 Tage = 691 · 200 Sek.; Q_t ist daher gleich 0.775 Q_x. Das bei dem ersten Versuch benutzte Volumen (0,027 cbmm) war das am Ende des ersten Tages vorhandene, und eine Korrektion ist notwendig wegen des in dieser Zeit umgewandelten Betrages. Die nach Verlauf eines Tages übrig bleibende Menge ist 0,83 von der anfänglichen Menge. Das Volumen, 0,027 cbmm, beträgt daher

$$0{,}83 \times 0{,}775\ Q_x = 0{,}643\ Q_x.$$

Die durchschnittliche Lebensdauer des Teilchens in einem System, in welchem ein konstanter Bruchteil λ der vorhandenen Teilchen jede Sekunde sich umwandelt, ist, wie man darthun kann, gleich $1/\lambda$. Die Gleichgewichtsmenge Q_x ist die während der durchschnittlichen Lebenszeit eines Atoms der Emanation hervorgebrachte Menge, oder $Q_x = Q_0/\lambda = 463{,}000\ Q_0$, wo Q_0 die pro Sek. erzeugte Menge ist. Und $0{,}643\ Q_x = 297{,}830\ Q_0$. Das Volumen von Q_0 ist daher $0{,}027/297{,}830 = 0{,}9 \times 10^{-7}$ cbmm. So verhält es sich bei 0,03 g Radium; 1 g Radium erzeugt daher 3×10^{-6} Emanation pro Sek.

Da die Emanation den Gasen der Argongruppe an chemischer Trägheit gleicht, so ist ihr Molekül wahrscheinlich einatomig, und ihr Atomgewicht muss zweimal so gross sein wie ihre Dichte, wenn man Wasserstoff als Einheit annimmt. Die Dichte ist nicht genau bekannt; nach Diffusionsversuchen dürfte sie jedoch einen Wert von ungefähr 80 haben. Da das Atomgewicht daher in der Umgegend von 160 liegt, kann nicht mehr als 1 Atom Emanation aus einem Atom Radium erzeugt werden. Um das Verhältnis zwischen der Emanationsmenge und der Menge des erzeugenden Radiums zu bestimmen, ist es nötig, das Volumen zu kennen, welches von Radium in der Form eines einatomigen Gases eingenommen werden würde. Dies beträgt für ein Gramm Radium

$(2 \times 11{,}2)\ 225 = 0{,}1$ Liter $= 10^5$ cbmm.

Ein Gramm Radium erzeugt 3×10^{-6} cbmm Emanation pro Sekunde, und wenn ein Atom Radium ein Atom Emanation hervorbringt, so ist λ, das sekundliche Umwandlungsverhältnis des Radiums gleich 3×10^{-11}. Daher ist das Umwandlungsverhältnis pro Jahr 9×10^{-4} d. h. etwas weniger als 1 Tausendstel pro Jahr erfährt die Umwandlung. Die durchschnittliche Lebensdauer des Radiumatoms beträgt $1/\lambda = 3{,}3 \times 10^{10}$ Sek. = 1050 Jahre.

Beim zweiten Versuch sammelte sich die Emanation 6 Tage lang an und mass 0,0254 cbmm. In diesem Falle ist

$$Q_t = 0{,}647\ Q_x = 312{,}060\ Q_0,$$

und $Q_0 = 0{,}81 \times 10^{-7}$ cbmm; $\lambda = 2{,}4 \times 10^{-11}$, und $1/\lambda = 1250$ Jahre. Der Mittelwert der beiden Versuche ergiebt daher für ein Gramm Radium (Element) $Q_0 = 2{,}85 \times 10^{-6}$ cbmm; $Q_x = 1{,}3$ cbmm; $\lambda = 285 \times 10^{-11}$ und $1/\lambda = 1150$ Jahre.

Rutherford und Barnes[1]) haben gezeigt, dass 75 Proz. der gesamten Wärmeentwicklung von Radium, welches seinen Gleichgewichtszustand erreicht hat, von der Emanation und ihren aufeinanderfolgenden Umwandlungsprodukten herrührt. Da ein Gramm Radium 100 Kal. pro Stunde entwickelt (Curie), so geben 1,3 cbmm Emanation 75 Proz. Kal. pro Stunde ab. Die gesamte Wärmemenge H, welche während der vollständigen Umwandlung abgegeben wird, erhält man, wenn man k die Emission pro Sek. mit der durchschnittlichen Lebensdauer der Emanation in Sekunden mul-

1) Rutherford und Soddy: Phil. Mag. (6), 5, 445 u. 576, 1903.

1) Phil. Mag. (6), 7, 202, 1904.

tipliziert, womit man $H = h\lambda = 9{,}646$ Kal. erhält. Ein Kubikcentimeter Emanation würde daher während seiner vollständigen Umwandlung $7{,}4 \times 10^6$ Kal. abgeben. Ein Kubikcentimeter Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Bildung von Wasser erforderlichen Mischungsverhältnis entwickelt 2,04 Kal. bei der Explosion, d. h. eine Menge, welche 3600000mal kleiner ist als die von einem gleichen Volumen der Radiumemanation abgegebene. Wenn man als Dichte der Emanation den Wert 100 annimmt, so ist das Verhältnis der von gleichen Gewichten Emanation und Wasser abgebenden Energiemengen wie 215000 zu 1.

Die gesamte Menge Energie, welche während der Umwandlung eines Gramms Radium entwickelt wird, erhält man durch Multiplizieren der sekundlichen Energieabgabe mit der durchschnittlichen Lebensdauer des Radiumatoms in Sek.; sie ist 10^9 Kal. Die bei der Bildung eines Gramms Wasser entwickelte Energie beträgt $3{,}8 \times 10^3$ Kal., daher ist das Verhältnis wieder ungefähr wie 250000 zu 1.

Das Volumen von Q_x, der Gleichgewichtsmenge Emanation, welche von einem Gramm Radium erzeugt wird, wurde von Rutherford[1]) theoretisch nach der sekundlichen Energieabgabe des Radiums und nach der Energie der Partikel bestimmt, die aus ihrer Masse und Geschwindigkeit berechnet wird. Mit Hilfe gewisser zu erörternder Annahmen kam er zu dem Schlusse, dass Q_x zwischen 0,6 und 0,06 cbmm liegen muss. Der grösste Wert, der ungefähr halb so gross ist wie der von uns gefundene Experimentalwert, war auf der Annahme basiert, dass die gesamte, und der kleinste Wert auf der Voraussetzung, dass nur ein Zehntel der Zerfallsenergie sich in der kinetischen Energie der fortgetriebenen Partikel kundgiebt. Es wurde ferner angenommen, dass jedes Atom bei jedem Zerfall, der, wie bekannt, von α-Strahlung begleitet ist, nur eine Partikel von sich giebt. Wenn mehr als eine Partikel bei jedem Zerfall abgegeben wird, so muss die theoretische Abschätzung dementsprechend kleiner werden. Da der Experimentalwert grösser ist als der Maximalwert der theoretischen Abschätzung, so folgt daraus, dass jetzt direkte experimentelle Gründe vorhanden sind zur Annahme:

1. dass nur eine Partikel bei jedem Zerfall vom Atom ausgesandt wird;

2. dass der grösste Teil der Zerfallsenergie in Form von kinetischer Energie der α-Strahlung auftritt;

3. dass die Emanation ein einatomiges Gas ist.

Es ist nicht zu vergessen, dass der Experimentalwert notwendigerweise ein Maximalwert ist; denn wenn in der Emanation irgendwelche Verunreinigung vorhanden wäre, so würde diese das gemessene Volumen erhöhen.

1) Nature 1903, 20. August.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Gradenwitz.)

(Eingegangen 15. Mai 1904.)

Kinetische Theorie und Radioaktivität.

Von Emil Bose.

Zu einer Zeit, wo die Physik im Zeichen so tief eingreifender Entdeckungen steht, unter deren Wucht bisher invariante Begriffe wie der des Atoms zu fliessen beginnen, dürfte es vielleicht nicht gänzlich ohne Interesse sein, aus den Lehren der kinetischen Theorie eine Folgerung zu ziehen, welche, so selbstverständlich sie sich ergiebt, doch zur Zeit der Entwickelung der kinetischen Theorie nicht gezogen wurde lediglich aus dem Grunde, dass man von irgendwelchen Manifestationen der den Atomen selbst innewohnenden Energie bis dahin nichts wusste. Der Begriff des Atoms war der von etwas absolut Stabilem und man konnte nicht ahnen, dass einmal eine Zeit kommen werde, in welcher sich ein eventueller Energieinhalt der Atome würde dokumentieren können. Diese Zeit ist nunmehr allem Anscheine nach da[1]) und es steht nichts mehr im Wege, die früher gegenstandslose Folgerung zu ziehen. Knüpfen wir einmal an Boltzmanns „Vorlesungen über Gastheorie" an, wo in Band 1, Seite 57 die Formel für das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gegeben ist:

$$\gamma / \gamma_v = 1 + \frac{2}{3\,(1+\beta)}.$$

Darin bedeutet β das Verhältnis des Zuwachses der inneren Energie der Molekel zu dem gleichzeitigen Zuwachse der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekel. Ist dieses Verhältnis Null, so erfährt die innere Energie des Moleküles bei Temperatursteigerung keinen Zuwachs, ein Fall, der nur eintreten kann, wenn das Molekül einatomig ist. In der That ergiebt sich für einatomige Gase wie Quecksilberdampf dann der Wert $1 + 2/3 = 1{,}66\ldots$ als Verhältnis der spezifischen Wärmen, und man hat weiterhin bei den inerten Edelgasen aus dem gleichem Werte von γ/γ_v auf die Einatomigkeit dieser Gase geschlossen, ein Verfahren, das durch die vorzügliche Einordnung dieser Gase ins periodische System der Elemente seine Rechtfertigung erfahren hat. $\beta = 0$ sagt also einfach aus, dass bei Temperatursteigerung die innere Energie eines Atoms keinen Zuwachs erfährt. Dies bedeutet aber keineswegs, dass die innere Energie eines

1) Wenngleich auch die Ansicht Vertreter findet, dass die Atome der radionellen Stoffe nur als Energietransformatoren fungieren, wie das z. B. sonst bei der Temperaturentwicklung angenommen wird.

Atoms nunmehr Null sein müsse, sondern vielmehr, dass dieselbe jeden beliebig grossen, aber von der Temperatur unabhängigen Wert haben kann. Wir können also jetzt als Folgerung von der kinetischen Theorie aussprechen, dass die innere Energie eines Atomes keinen Temperaturkoeffizienten besitzt.[1]) Diese Folgerung, welche man schon längst hätte ziehen können, hatte bisher keinen Wert, da man keinerlei Kundgebungen der inneren Atomenergie kannte. Nunmehr liegt die Sache anders; wir wissen, dass es sich bei den Substanzen, welche Becquerelstrahlen aussenden, sehr wahrscheinlich um Energiemengen handelt, die aus dem Atome selbst stammen und dass wir danach die Atome als verhältnismässig sehr grosse Energiereservoire anzusehen haben. Nach den eben angestellten Überlegungen müssen wir nun sagen, dass ein Atom ein beliebiges Energiequantum repräsentieren kann, dass dieses Quantum aber unabhängig sein muss von der Temperatur. Und hier haben wir jetzt direkt eine Folgerung der kinetischen Theorie, welche sich an den radioaktiven Substanzen prüfen lässt und bewährt findet. Die Becquerelstrahlung eines Radiumpräparates beispielsweise ist weitgehend unabhängig von der Temperatur, sowohl in flüssiger Luft als auch beim Erwärmen bleibt die Strahlung dieselbe. Was man an Abweichungen von diesem Verhalten hat konstatieren können, erweist sich bedingt durch den Emanationsgehalt der Präparate. Bei extrem niederen Temperaturen wird die Emanation verflüssigt, also in der Nähe des Präparates angereichert, wodurch für kurze Zeit nach dem Herausnehmen aus dem Kältebade der Effekt verstärkt erscheint, andererseits findet bei längerem Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen ein Verjagen des Emanationsgehaltes aus dem Präparate statt. Dies hat eine zeitweilige Schwächung des Präparats zur Folge, indem sich erst der normale Gehalt an Emanation wieder herstellen muss. Deutlicher tritt die Unabhängigkeit der Atomenergie von der Temperatur in Erscheinung dadurch, dass die Konstante des zeitlichen Abklingens der Aktivität der Radiumemanation die gleiche ist für $-180°$ wie für $+450°$. (Vergl. diese Nummer Seite 346, 2. Kol., oben.)

Diese Beziehung der kinetischen Anschauungen zur Radioaktivität dürfte zu einer Zeit, wo die neue Erscheinungswelt uns noch so unendlich viel des Neuen und Rätselhaften bietet, vielleicht als ein kleiner bescheidener Beitrag nicht völlig des Interesses entbehren.

1) Bewiesen ist der Satz von der Unabhängigkeit der Atomenergie von der Temperatur damit genau genommen nur für die Atome der sog. einatomigen Gase, bei denen das Atom mit dem Molekül identisch wird, doch wird die Erweiterung des Schlusses auf andere Atome wohl keine allzu gewagte Hypothese sein, da sie mit den Thatsachen im Einklang bleibt.

(Eingegangen 10. Juni 1904.)

Einige Beobachtungen über die radioaktive Substanz im „Fango".

Von Franz Müller.

Vor kurzem haben die Herren Elster und Geitel die interessante Beobachtung mitgeteilt[1]), dass die Verbreitung der radioaktiven Stoffe in der Erdrinde keine gleichmässige ist, sondern dass gewisse Bodenarten besonders reich daran sind. In dem sogen. „Fango" fanden sie ein besonders stark radioaktives Material und erzielten durch verschiedene chemische Methoden eine Anreicherung der radioaktiven Substanz um das 150fache. Der Fangoschlamm ist ein vielfach und mit gutem Erfolg angewandtes Heilmittel, das besonders in Umschlägen bei verschiedenen Erkrankungen eine anderen Schlammarten überlegene Heilwirkung entfalten soll. Die Herren Elster und Geitel äusserten daher die Vermutung, dass „diese Heilwirkung vielleicht mit Reizerscheinungen der Haut durch die radioaktive Substanz in Zusammenhang gebracht werden dürfe", indem diese die Wärmewirkung wirksam zu unterstützen vermöge, da ja bekanntlich die Becquerelstrahlen starke Hautreizung hervorrufen.

Lag es schon aus diesem Grunde auch in medizinischem Interesse, die Radioaktivität des Fango weiter zu studieren, so fiel eine von den Herren Elster und Geitel ausgehende und dahinzielende Anregung[2]), die mir durch die Herren Professor R. Börnstein und Kollegen W. Caspari freundlichst übermittelt wurde, um so mehr auf vorbereiteten Boden, als beim Studium der Einwirkung des Hochgebirgs- und Seeklimas auf den menschlichen Organismus die elektrischen Verhältnisse der Atmosphäre mit in die Untersuchung einbezogen waren[3]), und die Handhabung der Apparate mir daher nicht unbekannt war. Aus diesen Gründen habe ich mich gern dieser interessanten Aufgabe unterzogen. Sie sollte aber gleichzeitig die Vorbereitung zu weiteren physiologischen Versuchen mit radioaktiv gemachter Luft sein, wie sie seit längerer Zeit von den Herren Aschkinass und Caspari im Zuntzschen Institut ausgeführt werden.[4]) Während die physiologische Untersuchung noch einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte, sollen im folgenden in der Hauptsache die physikalischen Beobachtungen mitgeteilt werden.

1) Diese Zeitschrift **5**, 11—20, 1904.

2) Die Herren hatten auch die ausserordentliche Liebenswürdigkeit, mir mehrere Apparate zur Verfügung zu stellen und mich während der Dauer der Versuche durch ihren Rat fortdauernd aufs freundlichste zu unterstützen, wofür ich ihnen herzlichst danke.

3) W. Caspari, diese Zeitschrift **3**, 521, 1902, A. Loewy und Franz Müller, ebenda **5**, 290—294, 1904.

4) E. Aschkinass und W. Caspari, Pflügers Archiv **86**, 603, 1901. — W. Caspari, Zeitschrift für diät. u. physik. Therapie **8**, 1904/05.

Sie können zwar nicht als erschöpfend gelten, sondern mögen nur als Fortsetzung der Versuche der Herren Elster und Geitel betrachtet werden.

I. Messung der Leitfähigkeit der Luft des Fangokellers.

Zunächst erschien es am einfachsten, die Luft des Raumes, in dem die radioaktive Substanz, der Fango, lagert, auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin zu untersuchen.

Der Fango ist, wie wohl bekannt, ein feiner Schlamm, der sich um die Sprudelthermen von Battaglia in der oberitalienischen Tiefebene ansammelt und dort abgestochen wird. Nach Trocknung wird er nach Deutschland transportiert und in Berlin im Keller der Fangokuranstalt in Mengen von 50—100000 Kilo in zwei Lattenverschlägen aufbewahrt. Der Keller selbst ist 13,5:16,5 m gross, liegt 2,8 m unter dem Strassenniveau, hat einen durch eine breite Tür vermittelten Zugang direkt von der Treppe her und an zwei Seiten zahl-

Tabelle I.

Lauf. Versuchs-Nr.	Datum	Ort mit genauer Bezeichnung, wo der Apparat aufgestellt war	Bemerkungen, wie lange der Keller nicht gelüftet war etc.	$E-$	$E+$	$a-$	$a+$	Potentialabfall pro Stde. in Volt $-$	Potentialabfall pro Stde. in Volt $+$	Sonstige Bemerkungen
1	1. II. 04	Fangokeller, in dem grossen Kellerraum etwa je 3 m von den Verschlägen entfernt	Keller war seit Monaten nicht gelüftet, dagegen steht die Thür zur Treppe immer offen, deutlicher Luftzug vom hinteren Kellerraum nach der Treppe hin ins Freie	4,125	4,705	0,905	1,032	68,0	76,8	Am Morgen desselben Tages in meiner Wohnung (III. Stock), Potential-Abfall pro Stunde in Volt, positive Ladung 7,2 Volt
2	„	Fangokeller, in dem grösseren Verschlag bei offener Thür, von dem Fangohaufen ca. $1/2$ m entfernt		6,079	4,088	1,333	0,896	100,0	69,2	
3	2. II. 04	Fangokeller, in dem grossen Kellerraum etwa je 3 m von den Verschlägen entfernt	Keller war seit Monaten nicht gelüftet, die Thür zur Treppe ist offen, deutlicher Luftzug von hinten nach oben ins Freie	3,834	2,975	0,841	0,653	58,8	45,6	Vor Beginn der Messungen: Bestimmung ohne Zerstreuungskörper im Keller. Potentialabfall pro Stunde in Volt, negativ 3,2, positiv 0 Volt
4	„	Fangokeller, am Ausgang nahe der Treppe, in merklichem Luftzug nach oben		3,970	4,490	0,871	0,985	64,8	70,4	
5	„	Fangokeller, in dem kleineren Verschlag, direkt auf dem Fangohaufen		11,384	10,593	2,496	2,323	164,4	152,4	
6	4. II. 04	Fangokeller, in dem grossen Kellerraum, etwa je 3 m von den Verschlägen entfernt	Der Keller war 3 Tage lang gelüftet: Alle Fenster stehen noch auf, starker Luftzug	2,127	3,376	0,466	0,740	34,8	52,0	
7	„	Fangokeller, in dem grösseren Verschlag, der 3 Tage lang offen stand.	Fenster geschlossen	2,376	2,746	0,521	0,602	39,2	47,6	
8	„	Fangokeller, in dem kleineren Verschlag, direkt auf dem Fangohaufen	Fenster geschlossen	10,750	10,159	2,357	2,228	162,8	150,0	Ebenda sofort danach ohne Zerstreuungskörper. Potentialabfall pro Stunde in Volt negativ 8,4, positiv 8,0
9	„	Sofort darauf im II. Stock des Hauses in einem schlecht gelüfteten Zimmer		1,699	0,993	0,373	0,218	31,2	20,4	
10	6. II. 04	Fangokeller, in dem grossen Kellerraum, etwa je 3 m von den Verschlägen entfernt, Thür des kleineren Verschlags geöffnet	Keller war wiederum dauernd gelüftet	19,405	2,386	4,255	0,523	279,6	43,6	Ebenda kurz zuvor ohne Zerstreuungskörper. Potentialabfall pro Stunde in Volt negativ 3,2, positiv 7,2
11	23. II. 04	Direkt vor der offenen Thür des kleineren Verschlags	Keller war 17 Tage nicht gelüftet, aber die Thür zur Treppe ist offen, deutlicher Luftzug nach oben	8,661	7,119	1,899	1,561	137,6	114,4	Ebenda kurz zuvor ohne Zerstreuungskörper, nachdem der Apparat mehrere Stunden in der Glocke (s. später) gewesen. Pot.-Abfall pro Stde. in Volt negativ 26,4, positiv 13,6

reiche breite Fenster, die sich nach den zwei Strassenfronten öffnen lassen. In dem Keller lagert dicht am Eingang so lange, bis er abgefahren wird, der einmal gebrauchte Fango, an der Ecke des Kellers befindet sich für den frischen Fango ein grösserer Verschlag von 4,5 qm und im hinteren Kellerraum ein ebensolcher kleinerer von 4,5 m Tiefe und etwa 3 m Breite. Beide Verschläge reichen bis fast an die Decke des über 3 m hohen Raumes. Ausserdem stehen in den hinteren Teilen des Kellers der Elektromotor etc. zum Antrieb des Fahrstuhls und zwei Kesselanlagen für die Heiz- und Wasserversorgung, sowie Kohlenablagen. Die Beleuchtung geschieht durch elektrisches Glühlicht. Die Tür zur Treppe ist dauernd geöffnet.

Zur Zeit, als ich die Versuche begann, waren die Fenster des Kellers mehrere Monate lang nicht geöffnet worden. Trotzdem durfte ich doch nicht von vornherein hoffen, Zerstreuungswerte von der Grösse zu finden, wie sie Elster und Geitel in der Baumannshöhle und in ganz abgeschlossenen, längere Zeit nicht gelüfteten Kellerräumen gefunden haben, da infolge Erwärmung der Luft in der Umgebung der Kessel ein dauernder Luftzug von hinten nach vorn und oben zur Treppe hin herrschte. Die nebenstehende Tabelle I [1]) enthält die diesbezüglichen Beobachtungen.

Die Versuche 2, 5, 8 und 11 der Tabelle zeigen, dass die Leitfähigkeit der Luft an den Stellen des Fangokellers besonders erheblich war, die sich in nächster Nachbarschaft der Fangohaufen befanden. Mitten in dem Kellerraum oder nahe der Treppe waren die Werte allerdings immer noch erheblich höher als in demselben Hause in einem Zimmer des 3. oder 4. Stockwerks. (Versuch 9 und Tab. II.)

Tabelle II.

Normalversuche im Zimmer (II. Stock)

Potential-Abfall pro Stunde in Volt

Laufende Versuchsnummer	Datum 1904	−	+
37	29. II.	14,4	12,4
38	1. III.	18,0	13,2
39	2. III.	18,8	10,8
40	7. III.	10,8	
41	8. III.	21,2	
42	9. III.	11,3	
43	12. III.	21,6	
44	17. III.	24,6	

Sie waren grösser, wenn der Keller nicht gelüftet war, als nach ausgiebiger Ventilation (Versuch 1, 3, 4 zu 6 und 7). Dabei sind a_+ und a_- nicht erheblich verschieden; nur in Versuch 10 zeigte sich eine bedeutende negative Unipolarität, für die kein anderer Grund gefunden werden konnte, als dass diese Bestimmung in nächster Nähe der offenen Tür des zuvor lange Zeit verschlossen gewesenen kleineren Fangoverschlags gemacht und die Luft aus ihm durch den Luftzug direkt nach dem Apparat hingeführt wurde.

Aus den Versuchen geht somit zunächst hervor, dass die Luft des Fangokellers eine erhöhte Leitfähigkeit besitzt, die ansteigt, wenn der Keller längere Zeit nicht gelüftet ist. Es fragt sich, ob wir in dem im Keller lagernden Fango den Grund für die Erhöhung der Leitfähigkeit der Luft zu suchen haben: Wie mir scheint, ergiebt die Betrachtung der Versuche, dass zwar ein geringer Anteil auf die erhöhte Leitfähigkeit jeder Kellerluft als solcher bezogen werden muss, dass aber die deutliche Steigerung an den den Fangohaufen zunächst gelegenen Stellen doch darauf hinweist, dass die diesem Material entstammende Emanation einen viel erheblicheren Einfluss auf die Leitfähigkeit der Luft ausübt, als die Bodenbeschaffenheit des Kellers selbst. Dass keine höheren Werte erhalten werden, erklärt sich unschwer aus dem hohen Feuchtigkeitsgrad der Luft, bedingt durch die Kesselanlagen und daraus, dass, wie erwähnt, im Keller dauernd Zugluft herrschte.

II. Bestimmung der Leitfähigkeit der Luft, die aus dem Fango direkt ausgesaugt wurde.

Die Versuchsanordnung entsprach ziemlich genau der kürzlich [1]) von Börnstein beschriebenen (siehe folgende Skizze).

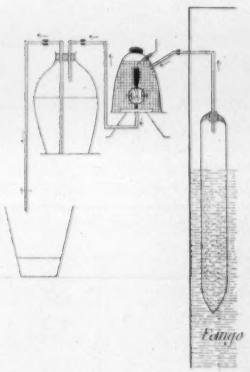


Fig. 1.

In den etwa 1 m hohen Fangohaufen des kleineren Verschlages wurde ca. $^3/_4$ m tief ein

[1]) In der Tabelle bedeutet $E = 100 \cdot \log \frac{V_0}{V}$ und $a = \frac{E}{15 \cdot 0{,}4343 \cdot (1-n)}$, worin V_0 die in Volt ausgedrückte Ladung des Elektroskops bei Beginn der Messung V dieselbe 15 Minuten später, E die in 15 Minuten vom Zerstreuungskörper neutralisierte Elektrizitätsmenge, n das Verhältnis der Kapazitäten des Elektroskops ohne und mit Zerstreuungskörper ausdrückt. Unter Potentialabfall ist die Differenz der Ladungen pro Stunde in Volt zu verstehen, wobei der Potentialabfall bei den Bestimmungen ohne Zerstreuungskörper in Abzug gebracht wurde.

[1]) Börnstein, diese Zeitschrift 5, 20, 1904.

20 cm weites Zinkblechrohr eingetrieben. Dieses besitzt bis zu $^1/_2$ m Höhe zahlreiche kleine Löcher, ist oben durch einen mit Glasrohr versehenen Kork verschlossen und läuft unten in eine Spitze aus. Es ist vermittels Gummischlauchs mit einem anderen Rohr verbunden, das in eine etwa 10 l fassende Glasglocke von 45 cm Durchmesser führt. In demselben Stopfen befindet sich ein in ein dünnes Glasrohr eingefügter, durch Schellack gut isolierter Kupferdraht zum Laden des Elektroskops. Die Glocke steht auf einem unten durchbohrten Holzteller. Die Bohrung trägt ein gebogenes Glasrohr, das bis kurz unter den Stopfen in einen etwa 20 l fassenden Ballon hineinreicht. Ein zweites den Stopfen durchbohrendes Rohr geht vom Boden des Ballons zu einer hebeartigen Rohrleitung. Die innere Wand der Glocke, in der der Zerstreuungsapparat ohne Schutzcylinder und Deckel steht, umgiebt in ihrer ganzen Höhe ein Drahtnetz, das durch Kupferdraht mit den Wasserleitungsröhren verbunden und so zur Erde abgeleitet ist. Das ganze System wird durch Glaserkitt luftdicht verschlossen. Die Hebervorrichtung saugt nun die Luft aus dem Fango durch die Glocke hindurch in den mit Wasser gefüllten Ballon. Diese Ventilation kann durch Klemmschrauben reguliert werden. Die Ladung des Zerstreuungskörpers geschieht von aussen her durch den isolierten Kupferdraht.

Die Tabelle III zeigt zwei der so angestellten Versuche. Beim ersten derselben wurde zum ersten Male schon 2—3 Minuten nach Beginn der Ventilation geladen und die Ablesungen dann zwei Stunden lang mit kurzen Zwischenpausen fortgesetzt. Der Versuch zeigt deutlich, wie die Leitfähigkeit der Luft in der Glocke bei dauernder Durchsaugung von Fangoluft kontinuierlich ansteigt, so dass der Ladungsverlust schliesslich 2556 Volt pro Stunde beträgt. Dass das Maximum der Wirkung damit noch nicht erzielt war, ergiebt sich aus dem zweiten Versuch, in welchem durch Ansaugung von etwa 35 l Luft vor Beginn der ersten Ladung das ganze System von darin enthaltener Kellerluft möglichst befreit war. Es zeigte sich hier, unter Vernachlässigung der angesichts der kurzen Dauer der Einzelablesung (1—2 Minuten) wohl als unerheblich zu bezeichnenden Schwankungen ein Potentialabfall pro Stunde von ca. 3500 Volt. Die Werte von a betrugen 48,33 bis 92,22, im Mittel 59,62. Diese Glockenversuche bestätigen die Resultate, welche Elster und Geitel mit kleineren Mengen Fango bekommen haben, und zeigen, dass die erhöhte Leitfähigkeit der Luft im Fangokeller in der Tat durch das darin lagernde radioaktive Material bedingt ist.

III. Messung der induzierten Aktivität aus Fango.

Ein $8^1/_2$ m langer Aluminiumdraht wurde an gut isolierenden Haken in einem der Fango-

Tabelle III.

Laut. Versuchs-Nr.	Datum	Ventilation pro Minute Liter	Dauer d. Versuchs Min.	Art der Ladung	$E-$	$E+$	$a-$	$a+$	Potentialabfall pro Stde. in Volt*)	Bemerkungen
12	23. II. 04	0,43	5	+		12,975		8,536	475	Ladung ohne Öffnung der Glocke. Die Ansaugung von Luft aus dem Fango beginnt kurz vor dem ersten Versuch (12).
13	$9^1/_2{}^h$	0,70	5	+		16,626		10,938	645	
14		0,60	9	+		57,182		20,899	893	
15		0,24	5	+		35,288		23,215	817	
16		„	6	+		43,628		23,918	1221	
17		0,50	4	—	33,411		27,475		1291	
18		1,50	4	—	35,716		29,371		1486	
19		0,30	4	—	40,643		33,422		1671	
20		3,00	3	—	31,899		34,976		1641	
21		„	3	—	49,338		54,096		2080	
22		2,30	3	+		44,052		48,301	2320	
23	$11^1/_2{}^h$	0,75	3	+		52,217		57,253	2556	
24	22. III. 04		1	—	19,581		64,41		3504	Ladung ohne Öffnung der Glocke. (Vor Beginn des ersten Versuchs (24) werden ca. 35 Liter Luft aus dem Fango durch die Glocke hindurchgesogen ($10^h 43'$—$56'$). Der Fangoverschlag bleibt verschlossen. Die Leitung geht durch ein Loch in der Thür. Ohne Zerstreuungskörper betrug in der Glocke der Potentialabfall pro Stunde positiv und negativ 14,4 Volt.
25	11^h		1	—	22,271		92,22		4338	
26			1	—	18,835		61,96		3516	
27			2	—	38,458		63,25		3423	
28			$1^1/_2$	—	24,586		53,91		3288	
29			1	—	20,078		66,04		3774	
30		0,26	2	+		35,264		58,00	3243	
31			1	+		14,912		49,05	3384	
32			1	+		18,812		61,88	3738	
33			1	+		15,067		49,56	3396	
34			1	+		14,694		48,33	3384	
35			1	+		16,493		54,25	3474	
36	12^h		1	+		15,860		52,17	3474	

*) Der normale Verlust ist abgerechnet.

verschläge ausgespannt und mit dem negativen Pol einer ausserhalb des Verschlags stehenden Influenzmaschine verbunden. Um die Werte mit denen der anderen Autoren vergleichbar zu machen, dauerte die Exposition 30 Minuten bei einer Ladung von —2500 Volt. Die Spannung wurde während der Dauer der Ladung durch ein geeichtes Hochspannungs-Elektrometer von Günther & Tegetmeyer kontrolliert, der Draht nach Beendigung der Exposition so schnell wie möglich auf das Drahtnetz gewickelt und die Messung der induzierten Aktivität (gemessen an der Ionisierung der Luft im Elektroskop infolge Anwesenheit des aktivierten Körpers) spätestens 5 Minuten nach Beendigung der Ladung in einem Zimmer des 3. oder 4. Stockwerks desselben Hauses begonnen.[1])

Fangoluft gestanden hatte, — 26 und + 14 Volt (Versuch 1). Was die Höhe der Aktivierungszahlen A in der Tabelle IV betrifft, so wurde das Maximum erhalten, wenn der Verschlag vor der Exposition mehrere Tage lang verschlossen gehalten war, die Thür während derselben verschlossen blieb, und auch beim Aufspannen des Drahtes nur für Sekunden geöffnet wurde. Bei offener Tür war A erheblich geringer (Versuch 45). Die höchsten der erhaltenen Zahlen können aber doch nicht als wirkliche Maximalwerte betrachtet werden, da sich die gasförmige Emanation mangels luftdichten Abschlusses des Materials (die Verschläge bestehen aus lose zusammengefügten Holzlatten) und infolge der dauernden Luftströmung im Kellerraum nicht in den Verschlägen ansammeln kann. Bei Bestimmungen

Tabelle IV.

Bestimmung der induzierten Aktivität.

Aluminiumdraht, 8,6 m lang, wird ½ Stunde auf 2500 Volt negativ geladen.
Bestimmung im Zimmer des II. Stocks, spätestens 5 Minuten nach Beendigung der Ladung.

Laufende Versuchsnummer	Datum des Versuchs 1904	Ort, wo der Draht aufgespannt war. Angabe über Ventilation etc.	Potentialabfall pro Stunde in Volt (beobachtet) —	Potentialabfall pro Stunde in Volt (beobachtet) +	Aktivierungszahl A: Potentialabfall pro Stde. und Meter Draht*) —	Aktivierungszahl A: Potentialabfall pro Stde. und Meter Draht*) +
45	7. III.	Kleinerer Fangoverschlag Thür des Verschlags ist während der Ladung offen	136,8	129,0	14,55	13,65
46	12. III.	Kleinerer Fangoverschlag, der 3 Tage verschlossen gehalten Zuleitung ohne Öffnen der Thür	393,6		42,96	
47	17. III.	Ebenda, 9 Tage geschlossen gehalten. Während der Ladung auch geschlossen	538,8	535,1	59,8	59,4
48	18. III.	Ebenda, 10 Tage geschlossen gehalten. Während der Ladung geschlossen	413,4	411,6	48,07	47,86

*) Bei der Berechnung von A wurde der Potentialabfall im Zimmer (ohne aktivierten Draht) abgerechnet.

Die Tabelle IV enthält einige der so angestellten Versuche, die in Bezug auf Höhe der Spannung und Ablesungen als einwandsfrei bezeichnet werden dürfen. Unter Aktivierungszahl A ist der Potentialabfall pro Stunde, bezogen auf 1 m Draht, zu verstehen, wobei der normale, vor Anstellung der Messung im Zimmer ohne aktivierten Draht beobachtete Verlust in Abrechnung gebracht ist. Diese Normalbestimmung muss, wie Elster und Geitel betont haben, vor Beginn der Exposition des Drahtes gemacht werden, da die Isolierung des Elektroskops immer durch induzierte Aktivität leidet. So zeigte z. B. das Elektroskop bei mehreren solchen Normalversuchen vor Beginn der Exposition einen Ladungsverlust pro Stunde von positiv und negativ 3—8 Volt, dagegen, nachdem der Apparat mehrere Stunden in der erwähnten Glocke in

1) Bezüglich der Methode der Messung s. Elster und Geitel: Diese Zeitschr. **3**, 305—310, 1902.

in wirklich luftdicht abgeschlossenen Räumen sind viel höhere Aktivierungszahlen zu erwarten.

Es sei noch bemerkt, dass die mittels Lederlappens abgeriebene Emanation in einem Versuch z. B. vom 17. März einen Potentialabfall von 696 Volt gegenüber dem Normalwert von 246 Volt bewirkte, also fast das Dreifache, obwohl der Draht erst 1 Stunde nach beendeter Exposition abgewischt war, also schon an Aktivität verloren hatte.

IV. Abklingungskurve der induzierten Aktivität aus Fango.

Die Curiesche Kurve eines durch Radium-Emanation aktivierten Körpers, sowie die von Elster und Geitel durch Emanation aus Bodenluft, freier Luft und Fango erhaltenen zeigen sehr ähnlichen Verlauf. Dieser weicht sehr erheblich von der des Thoriums (nach Rutherford) ab. In den folgenden 2 Diagrammen ist

die Curiesche Beobachtungsreihe [1]) derart benutzt, dass die dem Elektroskop gegebene Anfangsladung der in unseren Versuchen gleichgemacht wurde, so dass die Curieschen Werte im ersten Diagramm um das $5\frac{1}{2}$fache, im zweiten um das 4fache vergrössert sind. Auf die Abszisse als Minuten seit Beendigung der Exposition ist die Ladungsabnahme pro Stunde in Volt als Ordinate aufgetragen. Die ausgezogenen Linien bedeuten meine, die unterbrochenen S. Curies Beobachtungen. Von den so gemachten Versuchen sind von mir nur diese beiden hier wiedergegeben, da die Ladung bei anderen weit über 2500 Volt betrug und die zur Ladung benutzte Elektrisiermaschine sich in demselben Verschlage befand, in dem der Draht ausgespannt war, so dass die durchaus unregelmässig verlaufende Abklingungskurve der induzierten Aktivität vielleicht durch Störungen infolge Ozonbildung und anderes bedingt war. Während nämlich den folgenden zwei Kurven V und VI eine ständige Abnahme der induzierten Aktivität zu entnehmen ist, stieg diese in den nicht mitgeteilten an, um erst nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden konstant abzusinken. Man könnte vielleicht auch an durch Thorium-Emanation bedingte Radioaktivität denken, die ja zunächst $1\frac{1}{2}$ Stunden lang wächst. Es sei daher nochmals bemerkt, dass während der Monate, in denen die Versuche angestellt wurden, der Keller ausschliesslich durch elektrisches Glühlicht erleuchtet wurde, so dass Thorium-Emanation infolge Brennens eines Auerbrenners ausgeschlossen ist, dagegen waren andere durch wechselnde Luftströmung, offene Feuerungsanlagen der Kessel, sowie Funktionierens des Elektromotors für den Fahrstuhl bedingte Störungen nicht auszuschliessen.

Die Abklingungskurven Fig. 2 und 3 stimmen durchaus nicht ideal mit der Radiumkurve überein; 3 besser als 2, aber ähneln ihr doch von den bisher bekannten am meisten. Ganz sichere Entscheidung können auch hier nur Versuche in fest abgeschlossenen Räumen bringen. Möglich ist es aber immerhin doch, dass sich im Fango ausser dem Radium noch andere radioaktive Körper befinden, deren Emanation eine etwas andere Abklingungskurve besitzt. Offen bleibt ausserdem die Frage, ob im Fango ebenso wie in der Pechblende Uran das Radium begleitet. Trotz des grossen physikalischen Interesses, das diese Fragen bieten, habe ich auf eine nähere Behandlung derselben als ausschliesslich physikalische, sowie auf Versuche, Helium aus der Fango-Emanation zu gewinnen, verzichtet.

1) Tabelle V bei Elster und Geitel, diese Zeitschrift 5, 17, 1904.

V. Physiologische Versuche mit Fango.

Wie einleitend erwähnt, ist das medizinische Interesse an der Radioaktivität des Fango ein zweifaches. Und zwar erstreckt es sich erstens auf die Frage, ob die durch den Fangoschlamm bewirkte Heilwirkung durch direkte Reizwirkung der in ihm vorhandenen, wenn auch geringen

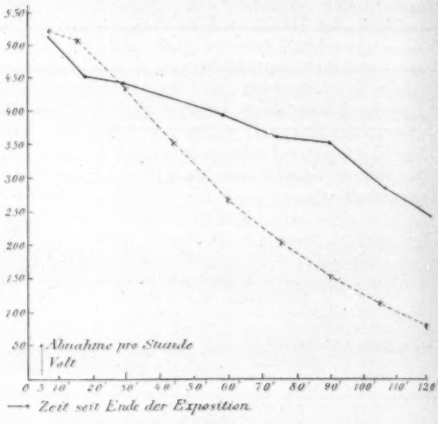


Fig. 2.

Radiummengen oder ähnliches unterstützt wird, und zweitens, ob man mit Hilfe durch Fango-Emanation radioaktiv gemachter Luft einen Teil der Faktoren, die in der Hochgebirgsluft ent-

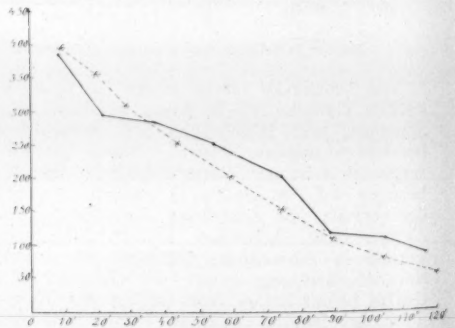


Fig. 3.

halten sind, künstlich erzeugen und mit ihnen experimentieren kann.

Was den direkten Einfluss betrifft, so ist zu bedenken, dass die gewebsreizende Wirkung bei schwach radioaktiven Stoffen nur langsam eintritt. Es ist daher nicht sicher, ob durch relativ kurz dauernde Respirationsver-

suche, die während einer Fangoapplikation angestellt werden, eine Steigerung der Reizwirkung auf die Haut durch Steigerung der Verbrennungsprozesse im Körper nachweisbar ist. Bei der Wirkung der Fangoumschläge ist ferner die Bedeutung des Wärmereizes für die Verbrennungsprozesse zu beachten. Dieser wurde in der Weise eliminiert, dass der Umschlag bei Körpertemperatur gemacht und subjektiv jeglicher Reizeffekt vermisst wurde. Aussichtsvoller wäre es vielleicht, zunächst die radioaktive Substanz des Fango nach Vorschlägen von Elster und Geitel vermittels Elektrolyse anzureichern und so deutlich radioaktiv gemachte Platinbleche auf die Haut bezw. pathologische Neubildungen längere Zeit einwirken zu lassen. Man kann sogar vermuten, dass event. durch Applikation dieser schwächer wirkenden Bleche die bei Anwendung von Radiumsalzen drohende Gewebszerstörung im gesunden Gewebe vermieden wird.

Bezüglich des Einflusses radioaktiver Luft auf den Stoffumsatz wäre es gewagt, eine Wirkung während der, wie gesagt, relativ kurzen Dauer eines Respirationsversuchs mit Sicherheit zu erwarten. Wenn die Radioaktivität der Luft im Hochgebirge überhaupt eine Bedeutung für den Stoffwechsel hat, so ist sie immerhin doch nur ein Faktor unter vielen, und es ist durchaus möglich, dass erst durch ihr Zusammenwirken die richtige Reizstärke erzielt wird. Bis jetzt sind wir aber nach beiden Richtungen noch keineswegs genügend unterrichtet, um ein endgültiges Urteil abgeben zu können.

Ich kann es mir endlich nicht versagen, den Leitern der Fango-Import-Gesellschaft wie den Ärzten der Fango-Kur-Anstalt, vor allem Herrn Dr. H. Davidsohn, meinen aufrichtigen Dank abzustatten für die Freundlichkeit, mit der sie mir die Räume der Anstalt zur Verfügung stellten und meine Versuche in jeder Weise förderten.

Schluss.

Fasse ich das Gesagte zusammen, so konnten die von Elster und Geitel an kleineren Proben von Fangoschlamm gemachten Beobachtungen durch Untersuchungen im Fangolager selbst durchaus bestätigt werden. Es zeigte sich:

1. eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Luft im Fangokeller, über das Mass der in diesem Keller zu erwartenden hinaus;

2. eine stark erhöhte Leitfähigkeit der direkt aus dem Fangolager angesaugten Luft;

3. Es konnte die durch Emanation aus dem Fango erzeugte induzierte Aktivität nachgewiesen werden. Ihre Abklingungskurve ähnelt am meisten der des Radiums.

Berlin, im Mai 1904.

(Eingegangen 2. Juni 1904.)

Über auffallende, durch die photographische Platte erkennbare Erscheinungen.

Von J. Blaas und P. Czermak.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden veranlasst durch Beobachtungen, welche ich schon vor längerer Zeit über die Radioaktivität von Mineralien anstellte. Unter anderem machte ich folgenden Versuch, ich schrieb mit gelösten Uransalzen auf weisses Papier, setzte dasselbe der Sonne aus und legte es sodann im Dunkeln auf eine photographische Platte, woselbst es 24 Stunden verblieb. Beim Entwickeln zeigte sich an Stelle des erwarteten Positivs der Schrift ein Negativ. Das besonnte Papier hatte also schwärzend auf die Platte gewirkt. In der weiteren Verfolgung dieser auffallenden Erscheinung ergaben sich Thatsachen, welche, wenn ihre vollkommene Erklärung auch zum Teil noch aussteht, doch an sich schon genügendes Interesse bieten, um mitgeteilt zu werden.

Ich habe über die an besonntem Papier, Holz und anderen organischen Stoffen auftretenden Wirkungen eine kurze Notiz [1]) veröffentlicht und einen Vortrag im hiesigen naturwissenschaftlich-medizinischen Vereine gehalten. Infolge dieser Mitteilungen wandte Herr Kollege Czermak seine Aufmerksamkeit diesen Erscheinungen zu, indem er verschiedene Metalle auf ihr Verhalten zur photographischen Platte prüfte und dabei die auffallenden Erscheinungen am Zink beobachtete.

Die weiteren Untersuchungen wurden dann gemeinsam ausgeführt und ergaben bisher die in der Folge beschriebenen Thatsachen.

J. Blaas.

Setzt man Papier, welches durch mehrere Wochen im Dunkeln aufbewahrt war („dunkles Papier") einige Zeit dem Sonnenlichte [2]) aus, belegt dasselbe dann mit einer photographischen Platte und lässt es 24 Stunden im Kontakte, so schwärzt sich die Platte beim Entwickeln. [3]) Hat man während der Besonnung einzelne Stellen des Papiers durch Bedecken mit undurchsichtigen Körpern (schwarzes Papier, Metallplättchen und dergl.) vor dem Lichte geschützt, so schwärzen sich die entsprechenden Stellen der Platte nicht.

Schreibt man auf das Papier vor oder nach der Besonnung mit Tinte, Salzlösungen (auch farblosen), Gummi oder benutzt man bedrucktes

1) „Über photographische Wirkungen im Dunkeln" von J. Blaas, Naturwissensch. Wochenschrift. Neue Folge 3, 201 und 316, 1904.

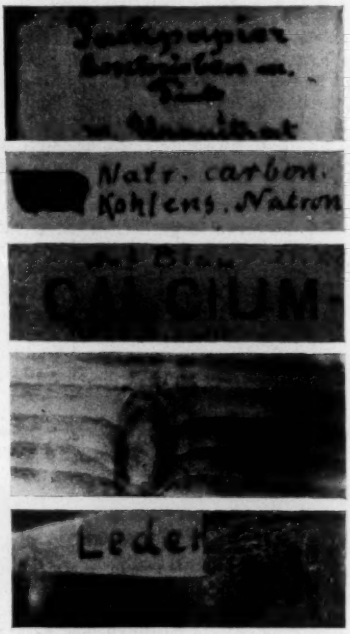
2) Auch künstliches Licht, sowohl kräftiges Magnesium als auch elektrisches Bogenlicht, ist wirksam.

3) Auffallend dabei ist die rasche Schwärzung durch die ganze Dicke der Gelatinschichte; eine Erscheinung wie sie auch beim Entwickeln von Röntgenaufnahmen auftritt.

Papier, so erscheinen die Schriftzüge hell auf dunklem Grunde.

Daraus geht hervor, dass die Wirkung auf die photographische Platte durch das Licht veranlasst und durch gewisse Substanzen wie Tinte, Druckerschwärze etc. entweder diese Wirkung vernichtet oder ihre Erregung verhindert wird.

Ursprünglich erweckten diese Erscheinungen die Vorstellung, dass es sich um eine Art Phosphoreszenz handle, also um eine Nachwirkung des Lichtes und so wurden, der Kürze



a, *b*, *c* verschiedene photechische Papiere.
d Fichtenholz mit Ast.
e bedrucktes Papier, darauf ein Stück Leder. Die mit verschiedenen Flüssigkeiten aufgetragenen Inschriften sind alle unwirksam.[1])

Fig. 1.

des Ausdruckes wegen, jene Körper, welche die Eigenschaft besitzen, Licht gewissermassen zurückzubehalten, „photechisch" und die Eigenschaft selbst „Photechie"[2]) genannt.

Der Umstand, dass nicht jedes Papier diese Wirkung gleichgut zeigte und dass holzstoffhaltige weitaus am kräftigsten wirkten, veranlasste Versuche mit Holz, welches sich als sehr photechisch erwies. Es wurden verschiedene Holzarten und zwar altes ausgetrocknetes, sowohl hartes als weiches geprüft, wobei sich zeigte, dass die verschieden dichten Teile desselben verschieden stark wirkten. Man erhält so hübsche Abbildungen der Maserung und Astzeichnung, wobei man sieht, dass das dichte Herbstholz kräftiger als das lockere Frühjahrsholz wirkt.

Zahlreiche andere Substanzen wurden sodann auf ihre photechischen Eigenschaften geprüft. Weitaus am kräftigsten zeigte sich braungelbes Packpapier (mit diesem sind auch die meisten der folgenden Versuche ausgeführt),

Ein kräftiges Diapositiv auf photechischem Papier besonnt, ergab beim Abdrucke ein Negativ, dessen Kopie in Fig. 2 vorliegt.

Fig. 2.

dann in abnehmendem Grade andere Papiere, Holz, Stroh, Schellack, Leder, Seide, Baumwolle, Schmetterlingsflügel etc., fast oder ganz unwirksam erwiesen sich: Glas, Metalle (mit Ausnahme von Zink) und alle bisher untersuchten anorganischen mineralischen Körper.

Um näheres über die Bedingungen der Erregung der Photechie zu erfahren, wurden Versuche über Zeitdauer, Intensität der Besonnung, wirksamste Lichtart und über den Einfluss der Temperatur gemacht, wobei sich folgendes ergab.

Je länger und intensiver die Besonnung, desto stärker ist die Wirkung[1]); auch schon gewöhnliches diffuses Tageslicht ist wirksam.

1) Bezüglich der Abbildungen ist zu bemerken, dass sie Papierkopien der Originalplatten sind. Auf denselben erscheint daher alles, was photechisch wirksam ist, hell, das Unwirksame dunkel.

2) Aus φῶς und ἔχειν.

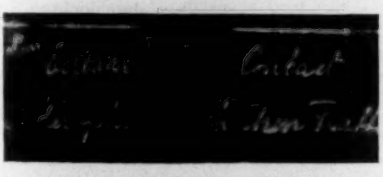
1) Besonnt man photechisches Papier unter einem kontrastreichen Negativ, so erhält man nach dem Kontakte auf der photographischen Platte ein ziemlich deutliches Positiv, wobei sich die Intensitätsabstufungen des erregenden Lichtes am besten demonstrieren.

Die einmal erregte Photechie nimmt in den ersten Stunden nach der Besonnung nur langsam, später aber viel rascher ab. Vollkommen erloschen fanden wir sie noch nach Wochen nicht. Nachweisbar aber ist die Wirkung schon nach einer Kontaktdauer von einer Minute.

Filtriert man das erregende Licht durch farbige Gläser, so zeigen sich jene Stellen am kräftigsten photechisch wirksam, über welchen Gläser lagen, die blaues und violettes Licht durchliessen. Ein Versuch mit dem Sonnenspektrum ergab wegen der geringen Lichtstärke nur ein unsicheres Resultat. Farbloses Glas hindert die Erregung nur wenig.

Starke Erwärmung (Auflegen auf ein heisses Blech oder Konzentrieren des Lichtes im Brennpunkte einer Linse) vernichtet die photechische Wirkung. Nach der Abkühlung kann solches Papier durch Besonnung wieder photechisch werden.

Durch Papier und Holzbrettchen wirkt die Erregung hindurch, so dass auch die Rückseite



Zinkplatte mit Tinte beschrieben und berusst. In der Mitte ist die Berussung abgewischt.

Fig. 3.

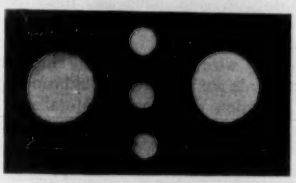
photechisch wird. Beschreibt man Papier beiderseits mit Tinte, so erhält man auch von beiden Seiten einen Abdruck.[1])

Alle diese photechischen Wirkungen konnten bisher nur mit Hilfe der photographischen Platte beobachtet werden. Films, welche bezüglich ihrer Empfindlichkeit für gewöhnliches Licht den Platten ganz gleichwertig waren, nahmen keine Schwärzung an. Auch die vom Film abgelöste Emulsionsschicht reagierte nicht. Erst das in der Folge beschriebene sehr kräftig wirkende Zink verursachte auch auf Film eine Schwärzung.

Legt man zwischen die photographische Platte und die besonnte Substanz während der Exposition verschiedene Körper, so zeigt sich für die photechische Wirkung folgende Durchdringbarkeit.

Metallplättchen, auch sehr dünne, ebenso Glas, Quarz, Glimmer lassen die Wirkung nicht durch, nur Film und dünne Gelatinfolien zeigten sich durchlässig.[1])

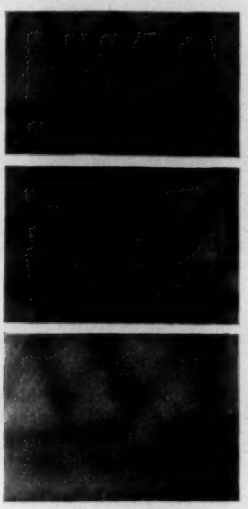
Hier tritt aber der wichtige Umstand auf, dass die Farbe der Folie von Einfluss ist. Solche, welche blaues und violettes Licht durch-



Photechisches Papier, mit durchlochter Schablone bedeckt, wird durch Auflegen einer präparierten Zinkplatte wirksam gemacht.

Fig. 4.

lassen, sind auch bei gewöhnlichen blauempfindlichen Platten durchlässig, während eine zur Hälfte blau und gelb gefärbte Gelatinhaut auf



Wirkung von besonntem Packpapier auf die photographische Platte bei einem Abstande von *a* 0,5, *b* 1,5 und *c* 3,0 mm.

Fig. 5.

der gelben Seite ganz undurchlässig war. Auf orthochromatischen Platten (Perorthoplatten von Perutz) ergaben sich auch grüne und gelblich gefärbte Folien als durchlässig.

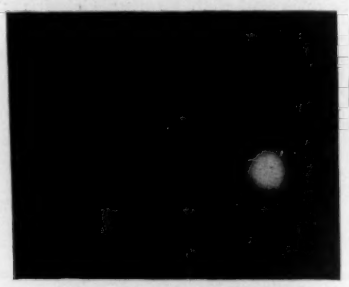
Legt man zwischen besonntes photechisches

1) Auffallend und noch nicht genügend untersucht ist die Erscheinung, dass zuweilen bei beiderseits bedrucktem Papier der Druck der Rückseite positiv erscheint.

1) Daraus erklärt sich auch die eingangs erwähnte Erscheinung der raschen Durchentwickelung der photographischen Platte. Auch zwischengelegtes dünnes Papier erwies sich als durchlässig, doch lässt es sich da nicht entscheiden, ob dabei nicht die später zu erwähnende Übertragbarkeit der photechischen Wirkung in Betracht kommt.

Papier und die photographische Platte ein abgelöstes Negativ, so erscheint auffallenderweise kein Abdruck und die Gelatinhaut verhält sich an den mit reduziertem Silber versehenen Stellen ebenso durchlässig wie an den andern.

Da der Gedanke nahe lag, dass durch die Besonnung eine ionisierende Wirkung an der Oberfläche der photechischen Substanzen hervorgebracht wird, wobei sowohl eine sekundäre Strahlung, als auch eine Ozonokklusion auftreten könnte, wurden Versuche mit Metallstreifen von Zink, amalgamiertem Zink, Aluminium, Zinn, Messing, Leder und Packpapier gemacht, die aber sowohl mit Tintenaufschriften versehen waren, als auch zur Hälfte berusst wurden. Es trat da die merkwürdige Erscheinung auf, dass blankes sowohl als auch amalgamiertes Zink mässig photechisch wirkte, während die Aufschriften alle wieder negativ erschienen. Die



Wirkung einer auf Zink mit Glyzerin gezogenen Linie *a*, und eines Punktes *b* mit Berussung, durch einen Spalt und durch resp. ein rundes Loch hindurch auf die photographische Platte. Abstand vom Zink bis Schablone 3 mm, von Schablone bis photographische Platte 2 mm.

Fig. 6.

Berussung hatte fast durchweg hindernd gewirkt, nur auf dem Zink erschien die Schrift genau von der Berussung an tiefschwarz und so kräftig wie in keinem vorhergehenden Falle.

Es wurden nun Aufschriften mit verschiedenen Bindemitteln versucht und zeigte sich eine sehr dünne Glyzerinschicht, welche nachher berusst wurde, als günstigste Unterlage. Ausser Russ ergaben auch Lykopodium, Mehl, Kolophonium, Kreide und andere Pulver aufgetragen, kräftige Schwärzung, so dass die poröse Oberflächenbeschaffenheit nötig scheint. Zinkpulver allein, dann mit Russ und Mehl gemischtes, auf eine mit dünner Glyzerinschicht versehene Glasplatte aufgetragen, wirken auch gut. Aufschriften auf Zink mit verdünntem Glyzerin kommen schwach, während Terpentin für sich allein auch auf verschiedenen Unterlagen gut wirkt.

Zuerst wurden diese Präparate auch besonnt, dann ergab aber ein Versuch, dass die Erscheinungen dieselben blieben, wenn alles im Dunkeln präpariert wurde. Dadurch war der Gedanke an eine rein chemische Ursache sehr in den Vordergrund getreten, obwohl diese Art von Präparaten, schon der leicht verwischbaren Oberfläche wegen, nie in direkte Berührung mit der photographischen Platte gebracht wurde, sondern stets ein Rähmchen aus Karton zwischengeschaltet war.

Dass diese Wirkung, welche von dem mit Glyzerin vorpräparierten und dann bepulverten Stellen der Zinkplatte ausgeht, mit der vorherbeschriebenen photechischen Wirkung der besonnten Papiere sehr verwandt, wenn nicht identisch ist, zeigen verschiedene Versuche.

Zunächst konnten alle früheren Versuche mit dem gleichen nur viel kräftigerem Erfolge gemacht werden. Ferner lässt sich die photechische Wirkung des Packpapiers anstatt durch Sonnenlicht, auch durch eine präparierte Zinkplatte hervorrufen. Zu dem Ende wurde „dunkles" Papier mit einer durchlochten Schablone von starkem schwarzem Papier bedeckt und darauf eine präparierte Zinkplatte durch 24 Stunden aufgelegt. Der Abdruck des Papiers ergab ein kräftiges Positiv der durchlochten Schablone. Der Versuch verlief in der gleichen Weise, wenn statt der wirksamen Zinkplatte, besonntes Papier verwendet wurde.

Um zu sehen, auf welche Entfernung die Wirkung auf die photographische Platte noch stattfindet, wurden sowohl besonntes Packpapier, das mit Schrift versehen war, als auch berusste Schriftzüge, Linien und Punkte auf Zink, aus verschiedenen Entfernungen auf die photographische Platte wirken gelassen. Es wurden entweder verschieden dicke Rähmchen zwischen das photechische Präparat und die photographische Platte gelegt oder die beiden Platten unter einem Winkel von ca. 10^0 gegeneinander gebracht. Dazwischen wurden auch bei einigen Versuchen Schablonen mit spaltförmigen und runden Öffnungen eingeschaltet, so dass sich Schattenfiguren bilden konnten.

Es ergab sich, dass die Wirkung bei einer Expositionszeit von 24 Stunden bis auf ca. 9 Millimeter Abstand deutlich sichtbar war; dass ferner wegen der kleinen Abstände von wirkendem Gegenstand, Öffnung und Bild, zwar unscharfe, aber ganz begrenzte Schwärzungen auf den Platten auftraten.

Diese Versuche liessen sich wieder durch rein chemische Vorgänge nicht gut erklären und trugen vielmehr, sowie die selektive Durchlässigkeit farbiger Gelatinfolien, den Charakter einer Strahlung. Es wurde daher noch eine andere Art von Versuchen unternommen, die auf eine

deutliche Reflexion der von den photechischen Substanzen ausgehenden Wirkung hinweisen.

Ein Scheibchen S von photechischem Papier sowohl, als auch von dünnem präpariertem Zink, wurde mit der wirksamen Seite gegen eine Konvexlinse L geklebt, deren halbe gekrümmte Fläche h_1 mit schwarzem Papier überzogen war. Die Rückseite der Scheibchen war ebenfalls mit schwarzem Papier überklebt und reichte sogar diese Überklebung noch etwas über den Rand auf die wirksame Oberseite hinüber. Diese Anordnung wurde auf eine photographische Platte P gestellt und dort 24 Stunden im Dunkeln belassen. Bei der Entwickelung ergab sich um die leere Stelle, wo die Scheibe S aufgelegen war, ein schwarzer Hof mit abnehmender Intensität und zwar nur auf jener Hälfte, welche der blanken Linsenhälfte h_2 gegenüber gelegen war. Es hatte also eine Reflexion an der spiegelnden Hälfte

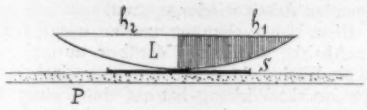


Fig. 7.

stattgefunden. Eine rein chemische Wirkung hätte über den Scheibchenrand nach allen Seiten hin übergreifen müssen. Mit einer gitterförmig ausgesägten Zinkplatte wurde ein analoger Versuch gemacht und als reflektierende Fläche eine gegenübergestellte ebene Glasplatte verwendet. Auch hier zeigten sich schwarze Säume in den Lücken, welche durch Reflexion ihre Erklärung finden.

Um das Vorhandensein von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd zu untersuchen, wurden Versuche mit Jodkaliumstärkepapier gemacht. Sowohl feuchtes, als auch trockenes Ozonpapier wurde in direkten Kontakt und in kleinen Abstand von den photechischen Präparaten gebracht. Es trat dabei eine deutliche Färbung ein und zwar in ganz gleicher Weise wie auf der photographischen Platte. Die Aufschriften auf besonntem Papier erschienen weiss auf violettem Grunde, die berussten Schriftzüge auf der Zinkplatte tiefviolett auf weissem Grunde. Da die Reaktion bei trockenem Papier und möglichst trockener Aufbewahrung auch bei Beschickung mit photechischem Papiere in gleicher Weise auftrat, so ist wohl in diesen Fällen die Okklusion von Ozon an den Oberflächen der Präparate sichergestellt, während bei Anwesenheit von Feuchtigkeit auch Wasserstoffsuperoxyd anwesend sein kann.

Damit in Übereinstimmung steht auch die Vernichtung der Wirkung bei stärkerer Erwärmung, wobei ja Ozon in inaktiven Sauerstoff übergeht. Auch die spontane Wirkung des Terpentins wird auf den Gehalt von Ozon, welches von Terpentin stark aufgenommen wird, zurückzuführen sein.

Verdünntes Glyzerin auf Zink aufgetragen, zeigt einen weisslichen Niederschlag und wirkt solche Schrift auch schon ziemlich deutlich. Die Berussung oder Bepulverung konzentriert dann die Wirkung bedeutend. Ob hierbei Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd durch eine Reaktion von Glyzerin auf Zink erzeugt wird, müsste noch eigens untersucht werden. Die Anwesenheit aktiven Sauerstoffes ist durch das Ozonpapier erwiesen und ebenso die Anreicherung der Wirkung durch die porösen Oberflächen.

Mit unseren Versuchen, welche auf eine Leuchtwirkung hinweisen, stehen in bestem Einklange die in neuester Zeit von F. Richarz und R. Schenk[1]) nachgewiesenen Luminiszenz-

Reflexion der von präpariertem Zink ausgehenden Wirkung an dieser konvexen Linsenfläche.

Fig. 8.

erscheinungen durch Ozon. Selbst mit gut ausgeruhtem Auge konnte aber weder ein Leuchten der Präparate selbst, noch eines Sidotblendenschirmes wahrgenommen werden. Daraus muss aber noch nicht auf das gänzliche Fehlen dieser Erscheinung geschlossen werden. Ein Stückchen Uranpecherz, welches in 24 Stunden eine der Zinkwirkung gleichwertige Schwärzung der photographischen Platte bewirkte, konnte dieselben Sidotblendenpräparate, eines auf Karton, eines auf Glas, auch nicht für das Auge merkbar erleuchten. Es muss eben die Leuchterscheinung ungemein schwach sein, so dass bisher nur die photographische Platte als Nachweis dienen kann.

Zum Schlusse kann aus den besprochenen Versuchen folgendes festgestellt werden:

Sehr viele Substanzen erhalten bei

1) „Weitere Versuche über die durch Ozon und durch Radium hervorgerufenen Lichterscheinungen" von F. Richarz und R. Schenk, Sitzber. d. Kgl. Pr. Akademie der Wiss. 1904, XIII.

kräftiger Besonnung an ihrer Oberfläche die Eigenschaft, photographische Platten zu schwärzen.[1]) Diese Eigenschaft ist an eine Okklusion von Ozon gebunden.[2])

Blankes oder amalgamiertes Zink besitzt diese Eigenschaft spontan und tritt dieselbe in sehr kräftiger Weise hervor, wenn es mit einer sehr dünnen Glyzerinschicht bedeckt und dann mit einem Pulver, am besten Russ, überzogen wird. Auch hier ist die Anwesenheit von Ozon nachgewiesen.

Obige Präparate senden eine diffuse Strahlung aus, welche dem Gebiete des blauen Endes des Spektrums angehört und an spiegelnden Flächen reflektiert wird.

Die genauere quantitative Untersuchung obiger Resultate soll möglichst bald in Angriff genommen werden.

Nach Fertigstellung der obigen Arbeit wurden wir auf die Untersuchung von L. Grätz[3]) über die photographische Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds aufmerksam, welche uns vorher leider entgangen war. Unsere Versuche bilden insofern eine Bestätigung und Erweiterung dieser Untersuchung, nachdem bei dem präparierten Zink die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd ziemlich sicher anzunehmen ist und der Charakter einer Strahlung in unseren Versuchen noch in anderer Weise verfolgt wurde. Bei den besonnten photechischen Substanzen jedoch ist die Bildung von Ozon wohl sicher und ob dasselbe auch bei vollkommener Trockenheit Gelegenheit zur Wasserstoffsuperoxydbildung hat, ist nicht gut anzunehmen, weshalb hier wenigstens die von Richarz und Schenk studierte Wirkung des Ozons allein wohl vorliegen wird. Nachdem Versuche mit photechischem Papier, welches sowohl vor als auch nach der Besonnung mit destilliertem Wasser beschrieben wurde, auch diese Schrift als unwirksam zeigten, ist wohl keine Wasserstoffsuperoxydbildung bei der Photechie vorhanden.

1) Hieraus ergiebt sich für alle photographischen Arbeiten die wichtige Regel, keine lichtempfindlichen Präparate mit photechischen Substanzen in Berührung zu bringen.

2) Auch für die Zustände der Atmosphäre muss diese Erscheinung von Bedeutung sein, indem durch die Belichtung alle Oberflächen photechischer Substanzen mit Ozon beladen werden; damit ist aber eine erhöhte Leitfähigkeit der Luft verbunden. Dies steht in vollkommener Übereinstimmung mit der von Ph. Lenard erwiesenen Ionisierung durch ultraviolette Bestrahlung.

3) L. Grätz, Über eigentümliche Strahlungserscheinungen. — Über die Strahlungserscheinungen des Wasserstoffsuperoxyds. Diese Zeitschrift **4**, 160, 271, 1902–03.

Innsbruck im Mai 1904.

(Eingegangen 9. Juni 1904.)

Der Einfluss der Temperatur auf die Ionisierung, welche in Gasen durch die Wirkung von Röntgenstrahlen hervorgebracht wird.[1])

Von R. K. Mc Clung.

Einleitung.

Während des Verlaufes einer Untersuchung über die Wirkung der Temperatur auf den Betrag der Wiedervereinigung von Gasionen, deren Ergebnisse in einer früheren Arbeit[2]) erschienen, wurden einige Vorversuche gemacht, um zu sehen, welche Wirkung die Temperatur des Gases auf den Betrag der in ihm hervorgerufenen Ionisierung hätte. Diese vorläufigen Versuche lieferten Ergebnisse, welche nicht in Übereinstimmung waren mit einigen im Jahre 1897 veröffentlichten Experimenten von Prof. Perrin.[3]) Es erschien daher ratsam, eine neue Untersuchung des Gegenstandes anzustellen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der vorliegenden Arbeit wiedergegeben.

Diese Untersuchungen wurden ausgeführt in der Absicht, Gewissheit darüber zu erlangen, ob ein Wechsel in der Temperatur eines Gases irgendwelche Wirkung hat auf den Betrag der durch Röntgenstrahlen von gegebener Intensität per Volumeneinheit erzeugten Ionisierung, und bejahenden Falles, zu bestimmen, in welcher Weise die Ionisierung durch die Temperatur beeinflusst wird. Dies wurde nachgewiesen durch die übliche Methode zum Nachweis der Ionisierung unter verschiedenen Bedingungen, nämlich durch Messung des Betrages des Ladungsverlustes zwischen zwei Metallelektroden oder Reihen von Elektroden, wenn das Gas zwischen ihnen ionisiert worden ist. Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchungen musste dies bei verschiedenen Temperaturen geschehen. Das zu untersuchende Gas musste daher in ein Gefäss eingeschlossen werden, welches auf ziemlich hohe Temperatur erhitzt werden konnte.

Bei der Untersuchung von Luft können die Versuche auf zweierlei Weise angestellt werden. Die erste Methode besteht darin, dass man die Luft in ein Gefäss einschliesst, welches nicht luftdicht ist, und welches der Luft gestattet, sich bei der Erwärmung frei auszudehnen, so dass also die Messungen vorgenommen werden in Luft von konstantem Druck, deren Dichte aber mit der Temperaturänderung variiert. Der zweite Weg ist der, die Luft in ein luftdichtes Gefäss einzuschliessen, so dass also Volumen und Dichte der untersuchten Luft bei den verschiedenen Temperaturen konstant gehalten

1) Phil. Mag. (6) **7**, 81–96, 1904. — Eine vorläufige Mitteilung über einige der vorliegenden Versuche ist veröffentlicht in Proc. of Cambridge Phil. Soc. **12**, 3. Teil, Mai 1903. Mitgeteilt durch Prof. J. J. Thomson.

2) Phil. Mag. Dez. 1903.

3) Ann. de Chim. et de Physique 11, 496, 1897.

werden. Bei der vorliegenden Untersuchung sind beide Methoden angewandt worden. Eine Beschreibung jeder derselben mit Angabe der dabei erhaltenen Resultate wird im folgenden gegeben werden.

Experimente mit Luft bei konstantem Druck.

Wie bereits erwähnt, entstanden diese Versuche aus der Untersuchung über den Betrag der Wiedervereinigung von Ionen, und der benutzte Apparat war ursprünglich für die Versuche über die Wiedervereinigung bestimmt gewesen. Da er für die vorliegenden Versuche geeignet war, wurde er daher verwandt, obschon er etwas feiner ausgearbeitet war, als für den vorliegenden Zweck thatsächlich nötig gewesen wäre. In der That war eine der im Verlaufe der Untersuchung über den Betrag der Wiedervereinigung gemessenen Grössen der Betrag der Ionisierung; einige der in dieser Arbeit angegebenen Resultate wurden also gleichzeitig mit denen über die Wiedervereinigung erhalten. Eine ausführliche Beschreibung dieses Apparates ist schon in der Arbeit über die Wiedervereinigung von Ionen gegeben worden, und Zeichnungen der gesamten Anordnung und Konstruktion sind dort ebenfalls erschienen. Es wird daher nicht nötig sein, hier eine ausführliche Beschreibung des Apparates zu geben; indessen möge eine weniger detaillierte Zeichnung gegeben werden, um die allgemeine Anordnung des Apparates zu zeigen. Diese zeigt Fig. 1.

Die Röntgenröhre und das Induktorium waren wie üblich in einen bleigedeckten Kasten eingeschlossen, und die Strahlen traten durch eine scharf begrenzte kreisrunde Öffnung A im Blei

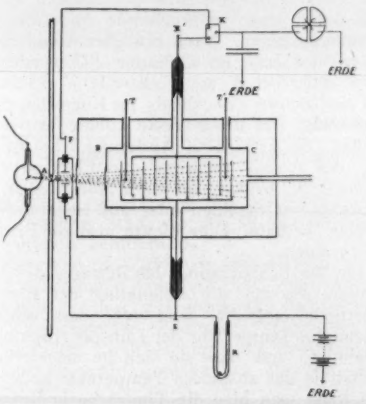


Fig. 1.

aus und in den Messingcylinder BC ein, in welchem sie die Luft ionisierten. Die angewandte Röhre war mit automatischem Vakuumregulator versehen. Der Messingcylinder BC war, wie die Figur zeigt, von einem Cylinder aus Eisenblech umgeben, so dass zwischen beiden Cylindern ein gleichmässiger Luftraum von etwa 10 cm war. Die eingeschlossene Luft wurde durch einen langen Bunsenbrenner erwärmt, der unter dem äusseren Cylinder aufgestellt war, und der fast die ganze Länge des Eisencylinders bestrich. Die Luft in dem Messingcylinder war so von einem Mantel erwärmter Luft umgeben, und durch Regulierung der Gaszufuhr zum Brenner konnte die Temperatur der Luft im Cylinder BC für beträchtliche Zeit ziemlich konstant gehalten werden. Die Temperatur der Luft wurde durch die beiden in der Figur angegebenen Quecksilberthermometer T und T' gemessen, und das Mittel der von diesen Thermometern angezeigten Temperaturen wurde als Durchschnittstemperatur der untersuchten Luft angenommen.

Die Elektrode E' war parallel zu einem Kondensator mit einem Quadrantenpaar eines Elektrometers verbunden, während das andere Paar geerdet war. Das bei allen Versuchen gebrauchte Elektrometer nach Dolezalek gab etwa 2000 Skalenteile Ausschlag für eine Potentialdifferenz von 1 Volt zwischen den Quadranten, wenn die Nadel auf 120 Volt geladen war. Die andere Elektrode E war durch einen grossen Flüssigkeitswiderstand R mit einem Pole einer Akkumulatorenbatterie verbunden, deren anderer Pol an Erde lag.

Wird nun das Gas zwischen zwei isolierten Elektroden durch eine konstante Ionisierungsquelle ionisiert, und ist an eine dieser Elektroden eine konstante Spannung gelegt, welche hinreichend gross ist, um alle Ionen aus dem Gase zu ziehen, bevor sie Zeit zur Wiedervereinigung haben, so wird sich die andere Elektrode aufladen zu einem Betrage, der proportional ist der in dem Gase in der Sekunde erzeugten Ionenzahl. Der Betrag, zu dem sich diese Elektrode auflädt, wird also ein Mass sein für den Betrag der in dem gegebenen Gasvolumen per Sekunde erzeugten Ionisierung. Die Ablenkung der Elektrometernadel in der Sekunde, die proportional ist dem Betrage, zu dem sich E' auflädt, wird also proportional sein dem Betrag der im Gase erzeugten Ionisierung, und wird also ein Mass für den Betrag der Ionisierung sein.

Zur Messung der Ionisierung bei verschiedenen Temperaturen des Gases wurde folgende Methode angewandt. Ich erregte die Strahlen und liess sie fünf oder zehn Minuten lang in den Cylinder eintreten, so dass die Ionisierung einen stationären Zustand erreichen konnte.

Während dieses Zeitraumes waren die Elektrode E' und die Elektrometerquadranten zur Erde geleitet. Am Ende dieses Zeitraumes wurden durch einen aus der Entfernung mittels Schnurlaufes bethätigten Schlüssel die mit E' verbundenen Quadranten isoliert und konnten nun eine gegebene Anzahl von Sekunden lang sich aufladen. Nach Verlauf dieser gegebenen Zeit wurde die Strahlung unterbrochen und die Ablenkung der Elektrometernadel beobachtet. Mehrere derartige Ablesungen wurden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gemacht und das Mittel aus denselben genommen. Dann wurden der Cylinder und die eingeschlossene Luft auf eine bestimmte Temperatur erwärmt, und wenn diese Temperatur stetig geworden war, wurde wie zuvor beobachtet. Wenn dies geschehen, wurde die Luft abermals auf eine noch höhere Temperatur erwärmt, und es wurden wiederum die Ablenkungen beobachtet. Das geschah für verschiedene Temperaturen bis hinauf zu den höchsten untersuchten. Der Betrag der Ionisierung bei den verschiedenen Temperaturen konnte so verglichen werden durch Vergleichung der bei diesen Temperaturen erhaltenen Ablenkungen.

Statt die Ablesungsreihen bei der niedrigeren Temperatur zu beginnen und die Luft schrittweise auf höhere Temperaturen zu erwärmen, wurde in einigen Fällen die Reihenfolge umgekehrt und das Gas zu Beginn auf die höchste Temperatur erwärmt und bei dieser die der Ionisierung entsprechende Ablenkung beobachtet. Dann wurde das Gas von Stufe zu Stufe abgekühlt, und es wurden bei jeder Temperatur Ablesungen gemacht. In beiden Fällen wurden ähnliche Resultate erhalten.

Bei dieser Vergleichung war es sehr wesentlich, dass die Ionisierungsquelle während der ganzen Beobachtungsreihe konstante Intensität behielt, da anders ohne Kenntnis des Betrages der Intensitätsänderung eine Vergleichung unmöglich war. Selbst bei Anwendung einer Röhre mit automatischer Regulierung ist es fast unmöglich, vollkommene Gleichmässigkeit in der Intensität der Strahlen zu erhalten. Bei den Beobachtungen liess ich die Röhre, soweit es möglich war, in gleichmässigen Intervallen arbeiten, um sie stetig zu halten, auch machte ich in jedem Falle mehrere Ablesungen und nahm aus diesen das Mittel. Indessen selbst mit diesen Vorsichtsmassregeln kann man keine Gewissheit erzielen über die Konstanz der Intensität der Strahlung während der Dauer des Versuches, wenn man sich nicht einer unabhängigen Kontrolle zum Nachweis ihrer Konstanz bedient. Deshalb schaltete ich, um die Strahlen auf ihre Konstanz hin zu prüfen, einen kleinen Kontrollapparat zwischen die Strahlenquelle und den grossen Cylinder ein, wie dies Fig. 1 zeigt. Fig. 2 zeigt ihn im einzelnen.

Er bestand einfach aus einem rechtwinkligen Kasten aus Bleifolie von etwa 12,5 cm Seitenlänge der Grundfläche und 10,4 cm Länge, dessen Enden mit Papier bedeckt waren. Er enthielt zwei parallele Zinkplatten von etwa 9 cm im Quadrat, welche als Elektroden dienten. Eine dieser Platten war mit dem gleichen Batteriepol verbunden wie E. Aus der Mitte der anderen Platte war eine kreisrunde Scheibe von 3,5 cm Durchmesser ausgeschnitten und vom übrigen Teile der Platte isoliert. Der äussere Teil der Platte wirkte als Schutzring und war zur Erde abgeleitet, während die mittlere Scheibe durch den Schlüssel K nach Be-

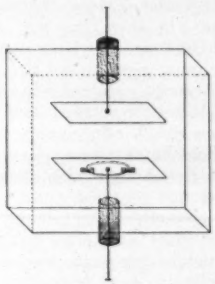


Fig. 2.

darf mit dem Elektrometer verbunden werden konnte. Die Strahlen gingen auf ihrem Wege zum Messingcylinder zwischen diesen Platten hindurch und ionisierten die Luft zwischen ihnen. Blieb die Intensität der Strahlen konstant, so musste der Sättigungsstrom zwischen diesen Platten konstant bleiben, und irgendeine Änderung in der Intensität der Strahlen musste sich durch eine entsprechende Änderung des Stromes anzeigen. Nach erfolgter Ablesung in betreff der Luft im Cylinder BC wurde die Verbindung bei K zur Elektrode F geschaltet und der Betrag des Abfalls im Kontrollapparat gemessen. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, ob irgendeine Änderung, die im Betrag des Abfalls zwischen den Elektroden im Cylinder BC eintrat, auf einer Änderung in der Intensität der Strahlen oder auf einer anderen Ursache beruhte. Dies diente also zur Prüfung der Strahlen.

Bei der Beobachtung des Betrages der Ionisierung, wie ihn die Ablenkung der Elektrometernadel angiebt, fand ich, dass mit zunehmender Temperatur der Luft die Ausschläge abnahmen, und dass sie sich im umgekehrten Verhältnis der absoluten Temperatur änderten. Nun muss man hier die Thatsache in Betracht ziehen, dass mit steigender Temperatur der

Luft ihre Dichte im umgekehrten Verhältnis abnimmt, da sich das Gas vollkommen frei in die äussere Luft hinein ausdehnen kann. Perrin[1]) hat gezeigt, dass der Betrag der in einem Gase erzeugten Ionisierung dem Gasdruck proportional ist, und dieses Ergebnis ist später von Rutherford und Mc Clung[2]) bestätigt worden. Im vorliegenden Falle wird daher, wenn die Gasdichte abnimmt, eine entsprechende Abnahme im Betrage der erzeugten Ionisierung eintreten, die vollständig von der Änderung der Dichte herrührt. Um die nur von der Temperaturänderung allein herrührende Wirkung auf die Ionisierung zu bestimmen, muss man eine Korrektion anbringen für die Änderung in der Dichte des Gases. Bei der Ausführung dieser Versuche fand ich dann, dass die mit steigender Temperatur eintretende Abnahme des Betrages der Ionisierung gerade so gross war wie diejenige, welche auf Grund der Abnahme in der Dichte des Gases eintreten musste; brachte ich nun die notwendige Korrektion für die Änderung der Dichte an, so zeigte sich keine Änderung im Betrage der Ionisierung, die von der Änderung der Temperatur direkt hervorgebracht wäre. Mit anderen Worten: würde die Dichte des Gases konstant gehalten, so würde der Betrag der Ionisierung, welche von Strahlen gegebener Intensität erzeugt wird, unabhängig sein von der Temperatur des Gases. Eine Reihe von Ablesungen ist in Tabelle I gegeben als Beispiel für die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle I.

Luft.

Betrag der Ionisierung in Ausschlägen der Elektrometernadel angegeben		Temperatur der Luft
Beobachtete Ausschläge in Skalenteilen	Korrigiert für die Änderung in der Dichte der Luft	
267	267	15° C.
232	279	74°
199	272	120°
179	266	155°
157	258	201°
131	248	272°

Die Korrektion für die Änderung in der Dichte der Luft ist angebracht, so dass die Ausschläge für höhere Temperaturen alle auf dieselbe Einheit reduziert sind wie die für die niedrigste beobachtete Temperatur.

Obschon die Zahlen in der zweiten Spalte nicht vollkommen konstant sind, liegt doch die Abweichung durchaus innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, besonders wenn man die Schwierigkeit berücksichtigt, die Intensität der Ionisierungsquelle konstant zu erhalten. Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt bei diesen Zahlen nur etwa 6,5 Proz., sicherlich eine recht gute Übereinstimmung bei Arbeiten mit Röntgenstrahlen. Die Übereinstimmung ist durchaus eng genug, um zu zeigen, dass die scheinbare Änderung in der Ionisierung bei steigender Temperatur vollständig von der Änderung in der Dichte der Luft herrührt und nicht direkt von der Änderung der Temperatur.

1) Ann. de Chim. et de Physique 11, 496, 1897.
2) Phil. Trans. 198, 1901.

Versuche mit Luft bei konstanter Dichte.

Nach Abschluss der eben beschriebenen Versuche fasste ich das Problem nach der zweiten eingangs erwähnten Methode an und mass den Betrag der Ionisierung, welche in einem Gasvolumen erzeugt wird, das in einem luftdichten Gefäss eingeschlossen ist und auf konstanter Dichte gehalten wird. Diese Methode ist weit präziser als die erstere. Ist die Luft in einem luftdichten Gefäss eingeschlossen, so ist die einzige Grösse, welche die Ionisierung in derselben bei einer Erwärmung der Luft beeinflussen kann, die Temperaturänderung selbst. Die Frage ist somit durch Ausschaltung der Dichtenänderung vereinfacht.

Obschon diese Methode die Sachlage in einer Hinsicht vereinfachte, so komplizierte sie dieselbe doch in einer anderen. Es entstand nämlich gleich anfangs die Schwierigkeit, ein geeignetes Gefäss zu konstruieren, das bei den höheren Temperaturen luftdicht blieb. Es müssen notgedrungen an dem Gefäss einige Verbindungsstellen zwischen verschiedenen Materialien sein, und das Problem, diese Verbindungen luftdicht herzustellen, bot beträchtliche Schwierigkeiten. Ich versuchte verschiedene Methoden, das Gefäss luftdicht zu machen, doch erwies sich keine derselben als zufriedenstellend, bis endlich folgender Apparat konstruiert wurde, dessen Einzelheiten Fig. 3 zeigt.

AB war ein kreisförmiger Messingcylinder von 24 cm Länge und 7,6 cm Durchmesser. Das Ende *A* war an den Cylinder hart angelötet. Alle Messingverbindungen wurden, wo immer es angängig war, durch Hartlot hergestellt, da gewöhnliche Lotverbindungen nutzlos waren, weil einige der bei den Versuchen erreichten Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Lötmetalles lagen. Am Ende *B* war eine schwere Messingflansche hart angelötet, wie sie bei *FF* zu sehen ist. *PP* war eine dicke Aluminiumplatte von 6 mm Dicke, welche flach auf die Flansche passte. Die Mitte dieser Platte war 5 mm tief ausgespart, wie in der Zeichnung angegeben, und gestattete so den Strahlen leicht den Eintritt in den Cylinder. Um die Verbindung zwischen dieser Platte und der Flansche luftdicht zu machen, wurde ein zur Dicke von 1 bis 2 mm ausgezogener Blei-

draht flach auf die Flansche gelegt, so dass das eine Ende desselben sauber über das andere hinüberragte; dann wurde die Platte PP flach auf diesen Draht aufgelegt und mittels starker Eisenschrauben fest auf die Flansche geschraubt, bis der Bleiring zu seiner halben Dicke oder darunter zusammengepresst war. Diese Verbindung erwies sich als sehr befriedigend und widerstand jeder bei den Versuchen angewandten Temperatur.

E und E' waren zwei parallele Messingplatten, zwischen denen der Betrag des Abfalls gemessen wurde, wenn die Strahlen nach dem Eintreten am Ende B zwischen ihnen hin-

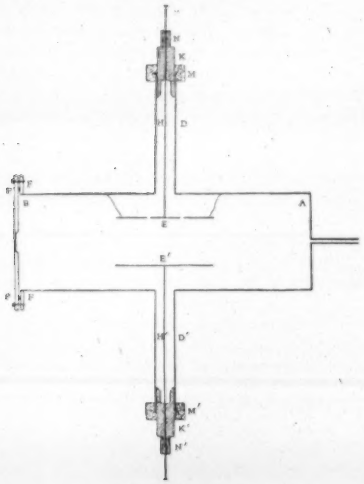


Fig. 3.

durchgingen. Die Platte E war mit einem geerdeten Schutzring umgeben. Diese Platten wurden von den starken Messingstangen H und H' getragen, welche durch die grossen isolierenden Ebonitstopfen K und K' nach aussen geführt waren. Diese Ebonitstopfen passen in die Enden der Messingröhren D und D', und diese Röhren waren beträchtlich lang gemacht, so dass die Isolierung zweckmässig weit von dem zu erwärmenden Cylinder entfernt werden konnte. Um die Verbindungen zwischen den Ebonitstopfen und den Messingröhren luftdicht zu machen, wurden grosse Gummikorken M und M' so ausgebohrt, dass sie dicht darüber passten; alsdann wurden sie mit starkem Draht fest umwunden. Eine ähnliche Verbindung war bei N und N' mittels starken Gummidruckschlauches hergestellt. Diese Verbindungen erwiesen sich gleichfalls als sehr befriedigend.

Der Cylinder und das eingeschlossene Gas wurden durch einen elektrischen Strom erwärmt, welcher durch eine um den Cylinder dicht gewickelte und von ihm durch Asbestpappe isolierte Neusilberspule ging. Auf diese Weise konnte das Gas im Cylinder sehr schnell erhitzt werden, und durch Regulierung des Stromes konnte die Temperatur des Gases ganz konstant erhalten werden. Die Temperatur des Gases wurde gemessen mittels eines Quecksilbermanometers R, das mit dem Rohre T verbunden war, wie dies Fig. 4 zeigt, woselbst die allgemeine Anordnung des Apparates angegeben ist. Der Temperaturzuwachs, wie ihn die Ausdehnung des Gases anzeigt, wurde durch die Höhe gemessen, bis zu welcher das Quecksilber im Arm L über einen festen Punkt Q

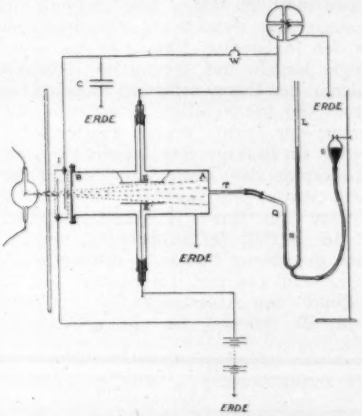


Fig. 4.

stieg. Das Quecksilber im Arme Q konnte stets auf den gleichen Punkt gebracht werden durch Justierung der Höhe des Quecksilberreservoirs S, und so konnte das Gas im Cylinder auf konstantem Volumen und konstanter Dichte gehalten werden. Durch die Messung der Temperatur nach dieser Methode wurde die Notwendigkeit vermieden, ein Quecksilberthermometer in das Gefäss einzuführen und so die Zahl der herzustellenden luftdichten Verbindungen verringert.

Die Art der Beobachtung war einigermassen ähnlich der schon bei der ersten Methode beschriebenen. In einigen Fällen wurde die Ionisierung bei mittlerer Zimmertemperatur gemessen und dann das Gas allmählich von Stufe zu Stufe erwärmt. In den anderen Fällen wurde die umgekehrte Reihenfolge eingehalten und die Ionisierung zuerst bei der höchsten Temperatur gemessen und dann das Gas allmählich abgekühlt und die Messungen bei den verschiedenen Temperaturen gemacht.

Eine etwas abweichende Form des Kontrollapparates zur Prüfung der Intensität der Strahlen wurde auch in diesem Falle angewandt. Eine Zeichnung desselben ist in Fig. 5 gegeben.

In diesem Falle bestanden die Elektroden aus äusserst dünner Aluminiumfolie, die auf Kupferrahmen ausgespannt war, und die Strahlen gingen senkrecht zur Ebene der Folie durch. Diese Form wurde angewandt, damit der Kontrollapparat weniger Raum einnahm, so dass der Cylinder möglichst nahe an die Strahlenquelle gebracht werden konnte. Dieser Kontrollapparat wurde aufgestellt wie in Fig. 4 angegeben. Eine Elektrode war mit dem gleichen Pole der Batterie verbunden wie die Elektrode E'. Die andere Elektrode war parallel mit einem Kondensator C durch einen Schlüssel W mit dem Elektrometer verbunden. Dieser Schlüssel wurde mittels Schnurlaufes aus der Ferne bethätigt und konnte im gleichen Moment

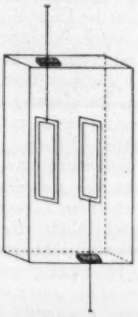


Fig. 5.

geöffnet werden wie der Schlüssel, durch welchen E isoliert wurde.

Zu den Beobachtungen erregte ich die Strahlen und liess sie eine bestimmte Sekundenzahl wirken, so dass die Ionisierung einen stationären Zustand erreichen konnte. Dabei waren die beiden Elektroden E und $\mathcal{F}$ geerdet. Am Ende dieses Zeitraumes wurde die Elektrode E isoliert und gleichzeitig der Schlüssel W geöffnet, und die Strahlen wurden eine bestimmte Zeit wirken gelassen. Die Elektroden E und $\mathcal{F}$ konnten sich so während genau derselben Zeit und unter dem Einfluss genau desselben Strahlenkegels aufladen. Es wurde die der Ladung auf E entsprechende Elektrometerablesung gemacht, dann wurden die Elektrometerquadranten entladen und wieder isoliert, darauf wurde der Schlüssel W geschlossen und der der Ladung auf $\mathcal{F}$ entsprechende Ausschlag beobachtet. Dieser diente daher als sehr genaue Kontrolle für die Konstanz der Strahlen während genau derselben Zeit, in der die Messungen am Cylinder AB ausgeführt wurden.

Das erste mit diesem Apparate untersuchte Gas war natürlich Luft, um zu sehen, ob die Resultate in Übereinstimmung stehen würden mit denen der früheren Experimente. Es wurden über einen Bereich von nahezu 200° C. Beobachtungen gemacht, und die erhaltenen Resultate bestätigten genau meine früher erhaltenen Ergebnisse. In diesem Falle blieb, wenn die Dichte der Luft konstant gehalten wurde, auch der Betrag der Ionisierung konstant. Die Temperaturänderung der Luft hatte keinerlei Einfluss auf den Betrag der in derselben erzeugten Ionisierung. Eine Reihe der erhaltenen Resultate ist als Beispiel in der Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II.

Luft.

Ionisierung gegeben in Skalenteilen für den Cylinder AB	Ionisierung gegeben in Skalenteilen für den Kontrollapparat	Temperatur der Luft im Cylinder AB
83,7	27,0	201° C.
86,5	30,3	152°
82,8	27,7	118°
85,8	31,5	87°
80,4	28,5	45°
83,2	28,5	14°

Aus den nach den beiden Methoden erhaltenen Resultaten scheint also unzweifelhaft hervorzugehen, dass wenn die Dichte eines gegebenen Luftvolumens konstant gehalten wird, der Betrag der in ihm in der Sekunde durch Strahlen von gegebener Intensität hervorgerufenen Ionisierung völlig unabhängig ist von der Temperatur der Luft.

Messungen an Kohlensäure und Wasserstoff.

Das nächste untersuchte Gas war Kohlensäure. Sie wurde genau in der gleichen Weise behandelt, wie es mit Luft geschehen war. Sie wurde in der üblichen Weise durch Einwirkung reiner Salzsäure auf Marmor hergestellt und vor dem Eintritt in den Cylinder getrocknet durch Streichen über Bimsstein, der mit starker Schwefelsäure getränkt war. Die an diesem Gase erhaltenen Resultate waren in vollkommener Übereinstimmung mit den an Luft erhaltenen. Die Beobachtungen wurden über einen noch grösseren Temperaturbereich ausgedehnt als es bei Luft der Fall gewesen war. Es zeigte sich für Kohlensäure dasselbe Gesetz gültig, dessen Gültigkeit für Luft nachgewiesen worden war. Eine Reihe von Resultaten für dieses Gas ist in Tabelle III angeführt.

Tabelle III.
Kohlensäure.

Ionisierung gegeben in Skalenteilen für den mit Kohlensäure gefüllten Cylind. AB	Ionisierung gegeben in Skalenteilen für den Kontrollapparat	Temperatur der Kohlensäure im Cylinder AB
80,1	24,9	222° C.
84,4	25,1	182°
82,0	25,2	146°
79,1	24,6	108°
83,8	26,2	69°
87,1	25,3	17°

Eine beträchtliche Zahl von Versuchen wurde auch mit Wasserstoff gemacht. Es erwies sich als sehr schwierig, mit Wasserstoff wirklich befriedigende Resultate zu erhalten, wegen der grossen Schwierigkeit, den Cylinder für dieses Gas vollkommen gasdicht zu machen. Die Verbindungen, welche sich bei Luft und bei Kohlensäure so ausgezeichnet bewährten, erfüllten ihren Zweck bei Wasserstoff nicht so gut wegen der leichteren Diffusion desselben; ich war deshalb nie imstande, das Gefäss für Wasserstoff vollkommen gasdicht zu machen. Die Schwierigkeit wurde noch vermehrt durch den Umstand, dass der Betrag der in Wasserstoff erzeugten Ionisierung so viel kleiner ist als für die anderen Gase, und dass daher die zu messende Wirkung viel kleiner war. Infolgedessen waren die für Wasserstoff erhaltenen Ergebnisse nicht so genau wie die für Luft und für Kohlensäure erhaltenen. Indessen meine ich, dass man, wenn man die Gesamtheit der Resultate betrachtet, auf die Gültigkeit desselben Gesetzes für Wasserstoff schliessen darf, welches für die anderen Fälle gilt. Tabelle IV enthält eine Reihe für Wasserstoff erhaltener Resultate.

Tabelle IV.
Wasserstoff.

Ionisierung gegeben in Skalenteilen für den mit Wasserstoff gefüllten Cylind. AB	Ionisierung gegeben in Skalenteilen für den Kontrollapparat	Temperatur des Wasserstoffs im Cylinder AB
89	299	226° C. (angenähert)
96	295	187° "
88	302	148° "
78,9	304	112° "
79,9	295	78° "
66,7	284	14° "

Trotz der beträchtlichen Abweichung in obigen Zahlen, glaube ich doch, dass der Mangel an Konstanz hauptsächlich aus der Undichtigkeit des Gefässes erklärt werden kann. Übrigens meine ich, aus allen erhaltenen Resultaten kann man schliessen, dass Wasserstoff hinsichtlich des Einflusses der Temperatur auf die Ionisierung demselben Gesetz folgt, welches für Luft und Kohlensäure aufgestellt worden ist.

Diskussion der Resultate.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche haben klar bewiesen, dass in einem auf konstanter Dichte gehaltenen gegebenen Gasvolumen der Betrag der durch Röntgenstrahlen von bestimmter Intensität erzeugten Ionisierung von der Temperatur des Gases unabhängig ist. Prof. Perrin beschreibt in seiner eingangs erwähnten Arbeit einige Versuche, die er über denselben Gegenstand angestellt hat. Die von ihm erhaltenen Resultate stimmen indessen mit den von mir in der vorliegenden Arbeit gegebenen nicht überein. Er bediente sich einer Differentialmethode. Er liess die Strahlen gleichzeitig zwischen zwei Sätzen paralleler Platten durchgehen. Dann glich er die auf den einen Plattensatz ausgeübte Wirkung gegen die auf den anderen ausgeübte so ab, dass die resultierende Wirkung auf das Elektrometer gleich Null war. Diese Einstellung wurde bei einer bestimmten Temperatur justiert, dann die Temperatur des Gases in dem Gefässe, welches den einen Plattensatz enthielt, geändert und darauf die Einstellung untersucht. Für den Temperaturbereich von $-12°$ bis $148°$ C. fand er keine merkliche Änderung der Einstellung. Er schliesst daher, dass, da keine Änderung in der Einstellung eintrat und die Dichte der Luft sich umgekehrt wie die absolute Temperatur änderte, sonach die gesamte Ionisierung proportional der absoluten Temperatur sein müsste, wenn die Luft auf konstanter Dichte gehalten würde. Einen Grund für die Diskrepanz zwischen seinen Resultaten und den von mir erhaltenen vermag ich nicht mit Sicherheit anzugeben; ich halte es aber für wahrscheinlich, dass der von ihm benutzte Apparat vielleicht nicht empfindlich genug war zum Nachweise der Ionisierungsänderung. Er erwähnt, dass bei den höheren Temperaturen „das erwärmte Gefäss weniger aktiv erschien", schrieb dies aber anderen Ursachen zu. Es scheint äusserst wahrscheinlich, dass dies eine ursprüngliche Wirkung war, dass aber das Instrument zum Nachweis nicht empfindlich genug war, die Wirkung hinreichend deutlich zu machen. Bei meinen Versuchen wurde ein sehr empfindliches Elektrometer benutzt; es gab einen Ausschlag von etwa 2000 Skalenteilen bei einer Potentialdifferenz von einem Volt zwischen den Quadranten. Jede in der Ionisierung eintretende Änderung konnte daher unschwer nachgewiesen werden.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Thomson meinen Dank ausdrücken für das freundliche Interesse, welches er während des Verlaufes dieser Arbeit gezeigt hat, und für die erteilten Ratschläge.

Cavendish-Laboratorium, Cambridge (England), 5. November 1903.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 18. März 1904.)

Gasentladungen und Lichtbögen mit glühenden Leitern zweiter Klasse als Strombasis.

Von Ewald Rasch.

Das von mir (1899) angegebene Prinzip[1]) Gasentladungen durch zweckbewusste Erhitzung von Leitern zweiter Klasse zu erzeugen bezw. zu unterhalten, ist in neuerer Zeit Gegenstand erhöhter Aufmerksamkeit und prinzipiell wichtiger, theoretisch-experimenteller Arbeiten geworden.

Es darf mir wohl gestattet sein, über dieses Thema einige Bemerkungen zu machen, die weniger den unfruchtbaren Zweck verfolgen, meine wissenschaftlichen Prioritätsansprüche[2]) laut zu betonen, als einige Fragen sachlich zu streifen.

E. Bose (1901)[3]), Wehnelt (1903)[4]), J. Stark (1904)[5]) sowie F. L. Tufts (1904)[6]) haben neuerdings meine Beobachtungen dahin bestätigt, dass erhitzte bezw. glühende Leiter zweiter Klasse weitaus geeigneter als Leiter erster Klasse sind, Gasentladungen[7]) sei es im Vakuum sei es in freier Atmosphäre zu unterhalten, mit einem Wort, dass Leiter zweiter Klasse weitaus bessere Lichtbogenbildner sind, als die Metalle. Von letzteren hat bekanntlich L. Arons[8]) nachgewiesen, dass sie überaus schlechte und labile Lichtbogenbildner sind — was naturgemäss bei Wechselstrombetrieb bei seinen Versuchen besonders deutlich zum Ausdruck kam.

Meine mit Wechselstrom ausgeführten Versuche hatten trotzdem eine überraschende Ruhe und Stabilität der zwischen geeigneten Leitern zweiter Klasse hergestellten Lichtbogenentladung ergeben.

Mit Recht weist daher F. L. Tufts (l. c.) darauf hin, dass bei Verwendung von Oxydelektroden, beispielsweise von Calciumoxydelektroden „der mit einer E. M. K. von 150 Volt erhaltene Strom nahezu 600 mal grösser war, als derjenige mit reinen Platinelektroden unter den gleichen Bedingungen".

Herr J. Stark hat insbesondere (l. c.) die „Zündung des Lichtbogens an Metalloxyden" eingehender studiert; er betont die Leichtigkeit, mit welcher Glimmentladungen in Lichtbogenentladungen umschlagen, sofern als Strombasis glühende Leiter zweiter Klasse verwendet werden.

Dasselbe gilt nach meinen Beobachtungen auch für Funkenentladungen, zu deren Einleitung in der Nähe glühender Leiter zweiter Klasse übrigens anormal niedrige (dem Schlagweitengesetz nicht gehorchende) Potentialdifferenzen hinreichen.

Gerade diese Beobachtungen führten mich bald dazu, die ursprünglich mit Strömen höherer Spannung (1898) begonnenen Versuche auf solche mit Starkstromentladungen bei niedriger Elektrodenspannung auszudehnen (1899).[1])

Einmal war hierbei der Wunsch massgebend, experimentell die theoretische Folgerung zu bestätigen, dass ein Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse in Anbetracht der überaus grossen Mannigfaltigkeit der anwendbaren Strahler bezw. Elektrodenmassen sowohl hinsichtlich der Temperaturstrahlung (Elektrodenanteil) als auch hinsichtlich der selektiven Emission der glühenden Dämpfe des Bogens die praktische Möglichkeit bieten müsse, eine Lichtquelle von bisher unbekannt günstiger Ökonomie zu schaffen.[2])

Die Versuche haben diese Vermutung vollauf bestätigt. Sodann aber auch schien es mir angezeigt, von der — physikalisch gemeinhin bevorzugten — Methode, Gasentladungen etc. im Vakuum bei hohen Elektrodenspannungen zu untersuchen, abzugeben und die Erscheinungen auch bei höheren Stromstärken und niedrigen Spannungen zu studieren, einem Fall, der übrigens für praktische Zwecke, auch für die von mir empfohlenen Vakuumlampen, das grössere Interesse besitzt.

Hierdurch schienen mir ausserdem reinere, übersichtlichere Versuchsbedingungen geschaffen zu werden, da die schwer übersehbaren Einflüsse des inneren Widerstandes und der Induktanz der Stromquelle (Transformator oder dergl.), des Vorschaltwiderstandes sowie der von der Elektrodentemperatur abhängigen Dampfspannung etc. zum grösseren Teil wenigstens hierdurch eliminiert werden.

1) Rasch, „Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Bogenlicht," D. R.-P. 117214; D. R.-P. 137788, 1899; ferner „Ein neues Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Licht" Elektrotechn. Zeitschr. **22**, 155 ff., 1901.

2) Herr B. v. Czudnochowski nimmt bekanntlich — ohne über eigene Versuchserfahrungen zu verfügen — dem von mir angegebenen Lichtbogen gegenüber eine sehr abfällige Stellung ein (Verh. d. deutsch.-phys. Ges. 5, 168 f., 1903; vgl. auch meine Erwiderung ebenda 5, 276 ff.), die auch durch seinen Aufsatz (diese Zeitschr. 5, 99, 1904) nicht gemildert werden kann. Die Prioritätsfrage in dem hier angeregten Sinne (diese Zeitschr. S. 99, 1904) dürfte weder vom wissenschaftlichen Standpunkte noch auch vom patentrechtlichen zweifelhaft sein. Eine — post festum — aufgeworfene Diskussion dieser Art muss als unfruchtbar und ohne seriöses Interesse an dieser Stelle abgelehnt werden.

3) E. Bose, Ann. d. Phys. 9, 164, 1902.

4) A. Wehnelt, Erlang. Ber. 1903, S. 150.

5) J. Stark, diese Zeitschr. 5, 81, 1904.

6) F. L. Tufts, diese Zeitschr. 5, 76, 1904.

7) E. Rasch, Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern. Ann. d. Phys. 11, 202, 1903.

8) L. Arons, Ann. d. Phys. 1, 700 ff., 1900.

1) D. R.-P. 117214, D. R.-P. 137788 (1899); ferner Ann. d. Phys. 11, 202, 1903.

2) Auch die neueren sogenannten „Flammenbogenlampen" (Brenner u. A.) benutzen seit dieser Zeit die selektive Emission verdampfender Leiter zweiter Klasse; ein Verfahren, dessen Einführung in die Technik ich bereits im Jahre 1892 — wenn auch ohne Verständnis zu finden — versucht habe. (Pat. Anmeldung R. 7687 VIII 21 c; 1892. Cf. auch Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Maschinenbau 1903, Heft 4—12.

Überdies glaubte ich vermuten zu dürfen, dass ein durch glühende Leiter zweiter Klasse unterhaltener Lichtbogen — wenigstens bei einzelnen Ausführungsformen — eine merkliche Kapazität besitze.

Die obigen Voraussetzungen sind durch die Versuche vollauf bestätigt worden. Es konnte beispielsweise nachgewiesen werden, dass an Lichtbögen zwischen Leitern zweiter Klasse bei forciertem Betriebe spezifische Lichtausbeuten bis zu 5,2 Hefnerkerzen pro Watt erzielt werden konnten, eine Ökonomie, die nach älteren Untersuchungen (Tumlirz) über das sogenannte „mechanische Äquivalent des Lichtes" bisher als höchst erreichbarer „Nutzeffekt" angesehen worden war.

Selbstverständlich kommt hierbei einmal die spektrale Helligkeitsverteilung und die Temperatur der Vergleichslampe (Amylacetatlampe), zweitens die der verglichenen Lichtquelle und drittens die Reizempfindlichkeit der Netzhaut für Strahlen verschiedener Schwingungszahl in Frage, so dass, wie ich a. O.[1]) nachgewiesen habe, nichts im Wege steht Lichtquellen zu realisieren, die den bisher geläufigen und neuerdings noch verfochtenen Anschauungen[2]) entgegen höhere Lichtausbeuten als 100 Proz. aufweisen können.

Für die Theorie des Lichtbogens schlechthin erscheint es ferner nicht ohne Interesse, dass durch zweckbewusste Auswahl der Elektrodenmassen selbst bei dem bekanntlich weit ungünstigeren Wechselstrombetrieb mit Leichtigkeit ein Elektrolytlichtbogen realisiert werden konnte, der dieselbe Stabilität und günstige Charakteristik zeigte, wie ein Gleichstromlichtbogen aus homogener Kohle.[3])

Es wurden für die Charakteristik[4]) eines Wechselstromlichtbogens zwischen symmetrischen horizontalen Elektroden, die aus Zirkonoxyd, Yttriumoxyd und (durch die Stromzuleitungen eingetragenen) Oxyden des Eisens bestanden für die praktischen Zwecke genügenden durchaus Thompsonschen Gleichung:

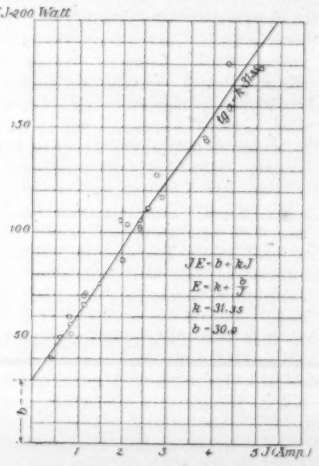
$$E = k + b\,\frac{L}{\mathcal{J}}$$

folgende Konstanten ermittelt:

$$k = 31{,}35$$
$$b = 30$$

während der Gleichstromlichtbogen zwischen Kohlenstoff als homogenem Elektrodenmaterial die Konstanten $k = 43$; $b = 32$ aufweist.

Man erkennt hieraus, dass man erwünschten Falles imstande ist, bei einem Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse genau die gleiche, Stabilität und Energieverteilung bedingende, Charakteristik wie beim Gleichstromlichtbogen zwischen homogenem Kohlematerial (letzteres als Stoff gegenüber den Leitern zweiter Klasse betrachtet) zu erzielen.



Elektrodenabstand L = konst.
Elektrodendurchmesser = 2,5 mm
Fig. 1.

Bei Ermittelung der Thompsonschen $\varphi\,(E, L, \mathcal{J})$ Charakteristik wurde eine der drei variablen Grössen, nämlich L, konstant gehalten. Man erhält dann die lineare Energiegleichung:

$$A = E\mathcal{J} = k\mathcal{J} + b\,L_{\text{konst.}}$$

In einem Koordinatensystem mit den Ordinaten $E\mathcal{J}$ und den Abszissen I findet man ohne weiteres, wie dies die hier wiedergegebene Fig. 1[1]) für $L = 1$ mm erkennen lässt, die beiden Konstanten k und b.

Die Konstante k kennzeichnet ersichtlich den Spannungsabfall bezw. den Übergangswiderstand an der Strombasis beider Elektroden (der sich übrigens in dem vorliegenden Falle wegen der Kongruenz beider Elektroden und des angewandten Wechselstromes auf beide Elektroden

1) E. Rasch, Bemerkungen über den Lichtbogen zwischen Leitern II. Klasse. Elektrotechn. Zeitschr. S. 373 f., 1901; vgl. ferner: Rasch, „Fortschrittliche Prinzipien der Lichttechnik." Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Maschinenbau 1903, Heft 4—10. (Sonderabdruck S. 7 ff., S. 28 ff.)

2) H. Ångström, Wied. Ann. S. 633, 647, 1899.

3) Herr v. Czudnochowski vermeint (diese Zeitschr. 5, 99 ff., 1904) auch diese Thatsache, dass mein Lichtbogen selbst bei Wechselstrombetrieb die — günstige — Charakteristik des Kohle-Gleichstromlichtbogens (Homogenkohlen) aufweist (oder richtiger gewünschten Falles verwirklichen kann) und nicht die ungünstige des Wechselstrom-Kohlelichtbogens als bedenklich deuten zu müssen. Demgegenüber ist zu erinnern, dass der Gleichstrom-Kohlelichtbogen, wie in Theorie und Praxis hinreichend bekannt, hinsichtlich Stabilität und Ökonomie der weitaus günstigere ist.

4) Dass übrigens die Lichtbogenlänge richtiger die Elektrodendistanz bei meinen Versuchen an horizontalem, bei den hiermit verglichenen Versuchen (Heubach etc.) an vertikalen gewonnen sind, zieht Herr v. Czudnochowski nicht in Rechnung.

1) Elektr. Zeitschr. **22**, 155 ff., 1901 (Fig. 4).

zu gleichen Teilen verteilt) während die Konstante b die in den glühenden Gasen des Lichtbogens entwickelte und von diesem emittierte Energie bestimmt.

In einem Aufsatze „Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse“ [1]) spricht nun Herr v. Czudnochowski die schwer erklärliche Anschauung aus, dass „bei dem Bogen zwischen Leitern zweiter Klasse der eigentliche Bogen minimal“ sei, während an derselben Stelle (S. 102) von einem raschen Anstieg der $\varphi(E, L)$-Kurve — als typischer Eigenschaft des von mir angegebenen Lichtbogens schlechthin — gesprochen wird, was zu erneuten, bereits a. a. O. widerlegten [2]) Bedenken hinsichtlich der Regulierfähigkeit dieses Bogens führt.

Im Gegensatz hierzu heisst es in meiner von ihm citierten Arbeit: „Die Lichtentwickelung ist ferner nicht nur auf die weissglühenden Elektrodenenden beschränkt; es nehmen vielmehr auch die weissglühenden gasförmigen Elektrodenpartikel an der Lichtentwickelung einen bedeutsamen Anteil und bilden eine mit rein weissem, milden Glanz leuchtende, deutlich abgegrenzte Gaskorona“.

Die beiden erwähnten Behauptungen des Herrn v. Czudnochowski sind übrigens auch sonst nicht vereinbar. Denn wenn der Anstieg der EL-Kurve $\left(tg\,\alpha = \frac{dE}{dL}\right)$ bei dem Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse — wie Herr v. Czudnochowski irrigerweise vermeint — stets und schlechthin abnorm gross wäre (was de facto nur für gewisse, besonderen Anforderungen anderer Art entsprechenden Elektrodenmassen mit möglichst geringer Zerstäubung, Vakuumdauerbrandlampen zutrifft), so ist hiermit gesagt, dass die von dem eigentlichen Bogen emittierte Energie (S_{Bogen})

$$S_{\text{Bogen}} = b\,L = L\,\mathcal{J}\,\frac{dE}{dL}$$

relativ gross ist, da die Neigungstangente der EL-Kurve

$$\frac{dE}{dL} = \frac{b}{\mathcal{J}}$$

ist. Ceteris paribus (L und $\mathcal{J}$ = konst.) ist mithin der Anteil der Bogen- bezw. Flammenstrahlung um so bedeutender, je grösser die Konstante b bezw. der Anstieg der $\varphi(EL)$-Kurve ist.

Das Verhältnis der energetischen Strahlung S_B des eigentlichen Lichtbogens zur Gesamtstrahlung S_2 ergiebt sich aus:

$$\frac{S_B}{S_2} = \frac{bL}{\mathcal{J}k + bL} = \frac{1}{1 + \frac{k}{b}\,\frac{\mathcal{J}}{L}} = \frac{\frac{dE}{dL}}{\frac{k}{L} + \frac{dE}{dL}}$$

Hieraus geht zweifelsfrei im Widerspruch zu Herrn v. Czudnochowski hervor, dass der Anteil der im eigentlichen Lichtbogen umgewandelten Energie (selektochromatische Emission der glühenden Gase) bei dem von ihm diskutierten Lichtbogen zwischen „mittelharten“ Elektroden aus Leitern zweiter Klasse relativ gross ist, das das Verhältnis $\frac{\text{Lichtbogenstrahlung}}{\text{Gesamtstrahlung}}$ um so grösser ist, je steiler die EL-Kurve ansteigt, also mit $\frac{dE}{dL}$ anwächst.

Weiter geht aus der Thomsonschen Gleichung nach Obigem hervor, dass für $\frac{dE}{dL} = 0$ auch $\frac{S_B}{S_2} = 0$ wird, mit anderen Worten, dass unter diesen Umständen die durch die glühende Gasstrecke des Lichtbogens vermittelte Stromleitung aufhört, der Lichtbogen also erlischt.

Physikalisch selbstverständlich ist weiter die Thatsache, dass man der den Leitungswiderstand der Flammenbogengase kennzeichnenden Konstanten $b = \mathcal{J}\,\frac{dE}{dL}$ ($\mathcal{J}$ = konst.) gerade in Anbetracht der grossen Mannigfaltigkeit der verschiedensten als Elektrodenmasse benutzbaren Leiter zweiter Klasse in bisher unbekannt weiten Grenzen beliebige und erwünschte Werte zu erteilen vermag. [1]) Man braucht zu diesem Ende den Elektrodenkörpern nur solche Leiter zweiter Klasse beizumischen, deren Dämpfe eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, z. B. Salze der Metalle der Alkaligruppe um „elektrische Entladungen zu erhalten, die je nach Stromspannung, Stromstärke und Gasdruck den Charakter mächtiger Flammen oder den von Gasentladungen in Vakuumröhren zeigen“. (Rasch, Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern Ann. d. Phys. 11, 202 ff., 1903; vgl. auch Rasch, Eine neue Methode zur Ausführung pyrochemischer Reaktionen. Zeitschr. f. Elektroch. 8, 162 ff., 1903).

Was nun die Charakteristik eines Lichtbogens anlangt, so ergiebt begreiflicherweise eine genauere Analyse eines Lichtbogens, wie sie beispielsweise von Frau Hertha Ayrton in klassisch

1) Diese Zeitschr. **5**, 99 ff., 1904.

2) v. Czudnochowski, Verhandl. d. deutsch. Phys. Ges. 5, 160 u. 168, 1903; **8**, 137 f, 1904. Rasch, Verhandl. d. deutsch. Phys. Ges. **5**, 268—276, 1903; **8**, 139 f., 1904.

1) Der kürzeren Ausdrucksweise habe ich (vgl. E. T. Z. **22**, 155 ff., 1901) zwischen „weichen“, „mittelharten“ und „harten“ Elektrodenmassen unterschieden. Die ersteren, die eine gesonderte Vorwärmung nicht erfordern, zeigten eine relativ weniger günstige Lichtausbeute. Die Behauptung, dass lediglich mittelharten Elektroden Aussicht auf Anwendbarkeit zukomme, habe ich nicht — wie Herr v. Czudnochowski vermeint — aufgestellt, sie wäre auch in dieser apodiktischen Form nicht aufrecht zu halten.

durchsichtiger Weise für den Gleichstromlichtbogen zwischen Elektroden aus homogener Kohle durchgeführt worden ist, naturgemäss eine sekundäre Veränderlichkeit der Konstanten k (Minimalspannung) und δ. Diese ist bereits im Hinblick auf die geometrische Formänderung des Lichtbogens, die Vergrösserung der Strombasis an den Elektroden u. a. m. zu erwarten, ist jedoch für die erste Annäherung nicht von Einfluss und kann im Einzelfalle stets durch Einsetzung der korrigierten Konstanten berücksichtigt werden.

Immerhin folgt jedoch auch aus der Ayrtonschen, diese sekundären Einflüsse eliminierenden Gleichung, dass die Neigung der EL-Geraden für $\mathcal{J} =$ konst. aus

$$\frac{dE}{dL} = \beta + \frac{\delta}{\mathcal{J}} = \text{konstans}$$

(β- und δ-Konstanten) ist.

Die zur Zeit noch strittige Frage[1]) ob diese Beziehung für sehr kleine Elektrodendistanzen noch gültig ist, kann, da praktisch ohne Belang, hier ausser acht gelassen werden. Jedenfalls ist auch von J. Stark und Kaufmann der geradlinige Verlauf der EL-Kurve beim Glimmstrom in freier Luft bei grösseren Elektrodendistanzen bestätigt worden.

Im Interesse der „Ökonomie wissenschaftlichen Denkens" scheint es also nicht angezeigt diese durchsichtige und bisher bestätigte Gleichung zu verlassen, solange eine Gleichwertiges leistende Beziehung hierzu nicht zwingt. Dies um so weniger als die Charakteristik des Lichtbogens (Thomson, H. Ayrton), wie oben gezeigt, ohne weiteres Fragen zu beantworten gestattet, die anscheinend noch unklar erscheinen. (Verteilung der Energie zwischen Lichtbogen, Elektroden u. s. f.).

Herr v. Czudnochowski hat nunmehr an dieser Stelle[2]) von mir herrührende Beobachtungspunkte[3]) für die Spannung E und den Elektrodenabstand L verzeichnet und durch eine höchst merkwürdige Ausgleichslinie verbunden.

Die beistehende Figur 2 (Kurve 1) lässt den Verlauf dieser Kurve, die bei 110 Volt etwa bereits von vierter Ordnung wäre und auf zahlreiche Wendepunkte hindeutet, erkennen.

Herr v. Czudnochowski untersucht dann ernsthaft die „Frage ob und welche Gründe sich dafür angeben lassen, dass die Annahme eines solchen Verlaufs der $E_\delta = F(L)$-Kurven gerechtfertigter ist als der einer Geraden."

Er stellt sodann auf Grund dieser durch das Auge eingegebenen Kurve an Hand spekulativer Betrachtungen eine allgemeine Hypothese des Lichtbogens zwischen Leitern zweiter Klasse auf. Die grosse Gefahr eines formalen Interpretationsverfahrens, das in diesem Falle sogar zu weitgehenden irreführenden theoretischen Schlussfolgerungen geführt hat, liegt auf der Hand.

Herr v. Czudnochowski übersieht nämlich, dass der stufenweise Anstieg der Kurvenpunkte (Fig. 2, 1) nicht etwa eine „typische" innere Erscheinung des Lichtbogens sondern eine einfache Folge der stufenweisen Regelung des Vorschaltwiderstandes ist.

Da nun die Neigungstangente $\frac{dE}{dL}$ der EL-Kurve, wie aus früherem hervorgeht und worauf ich Herrn v. Czudnochowski übrigens bereits a. a. O. hingewiesen habe, in hohem Masse eine

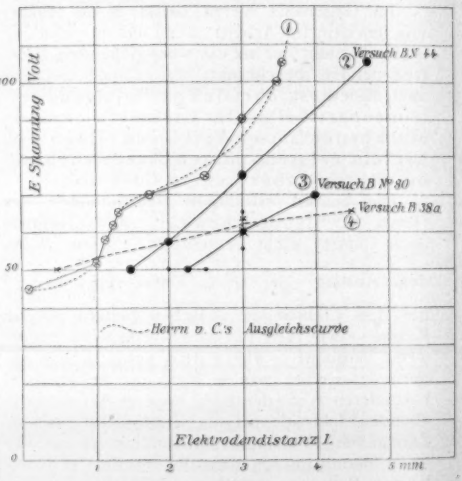


Fig. 2.

Funktion der durch den Vorschaltwiderstand beeinflussten Stromstärke $\mathcal{J}$ ist, so darf es kaum Wunder nehmen, dass die Neigungstangente $\frac{dE}{dL}$ in demselben Masse wie die Stromstärke $\mathcal{J}$ periodische Schwankungen um einen bestimmten Mittelwert herum aufweist. Die Stromstärke schwankte bei dem von Herrn v. Czudnochowski citierten Versuch zwischen 2,1 und 2,6 Amp. (E. T. Z. 22, 155 ff., vgl. dort Fig. 1), also um ± 11 Proz.

Eine genauere Analyse der Kurve 1 (Fig. 2) ergiebt die Haltlosigkeit der Herrn v. Czudnochowskischen Voraussetzungen und Folgerungen und ergiebt auch aus diesem — wie man sieht, keineswegs ausgesucht guten — Versuch die grosse Wahrscheinlichkeit eines geradlinigen Verlaufes der EL-Kurve.

1) J. Stark, Der Glimmstrom zwischen nahen Elektroden diese Zeitschr. **5**, 96 ff.; W. Kaufmann, diese Zeitschr. **4**, 578, 1903; J. Stark, diese Zeitschr. **4**, 535, 605, 1903.

2) „Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse" diese Zeitschr. **5**, 99 ff., 1904.

3) Elektrotechn. Zeitschr. **22**, 155, 1901 (vgl. Fig. 1).

Beobachtet		Differenz Δ; (ber.-beob.)		Bemerkungen
Spannung E Volt	Elektrodendistanz L mm	Volt ΔE	Volt ΔL	
45	0,1	−2,96	+0,18	
53	1,0	+4,12	−0,24	
58	1,1	+0,80	−0,04	
62	1,2	−1,53	+0,10	
65	1,3	−2,85	+0,18	
70	1,75	−0,31	+0,03	
75	2,50	+7,26	−0,43	
90	3,0	+0,64	−0,03	
100	3,5	−0,98	+0,07	
105	3,6	−4,30	+0,27	

	Mittlerer Fehler der Einzelbeobachtung	wahrscheinlichste Fehler der Einzelbeobachtung
Spannung	±3,5 Volt	±2,3 Volt
Elektrodendistanz . .	±0,21 mm	±0,14 mm

Berechnet man nämlich aus den in obiger Tabelle verzeichneten Beobachtungswerten (E, L) die wahrscheinlichste φ ($L E$)-Gerade, so erhält man für den beobachteten Fall:

$$E = 40{,}36 + 16{,}76\, L.$$

Der wahrscheinliche Fehler der Einzelbeobachtung der Elektrodendistanz L beträgt $\pm 0{,}14$ mm. Eine grössere Genauigkeit möchte ich meinen Beobachtungen, die als Nebenbeobachtungen bei photometrischen Messungen gewonnen wurden, nicht zuschreiben; sie war auch für diese Zwecke nicht erforderlich, da die allgemeine Charakteristik durch die besondere, Fig. 1 wiedergegebene Versuchsreihe ermittelt worden war, bei der natürlich die eine der drei Abhängigen

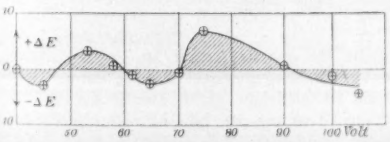


Fig. 3.

(E, L, $\mathcal{J}$) und zwar die Lichtbogenlänge L konstant gehalten worden war.

Hätte übrigens Herr v. Czudnochowski die Abweichungen der Einzelbeobachtungen ($+\Delta E$) einer strengeren Prüfung unterzogen, so hätte er aus dem systematisch periodischen Zeichenwechsel der ΔL- bezw. ΔE-Werte (vgl. die obige Tabelle) oder aus dem graphischen Bilde dieses Verlaufes (Fig. 3) ohne weiteres auf äussere periodisch wirksame Einflüsse (Vorschaltwiderstand) schliessen müssen.

Die Ausführungen des Herrn v. Czudnochowski bezüglich des Anstiegs $F(L)$ Kurve sind somit bedauerlicherweise infolge ihrer voreiligen Voraussetzung gegenstandslos.

In Fig. 2 habe ich überdies nach meinen Aufzeichnungen einige weitere Beobachtungen eingetragen, die den Nachweis erbringen, dass der von Herrn v. Czudnochowski vermutete eigenartige Verlauf der EL-Kurve versuchsmässig nicht bestätigt wird, und dass ferner der „Anstieg" $\left(\frac{dE}{dL}\right)$ bei dem von mir angegebenen Lichtbogen selbstverständlich keineswegs — wie Herr v. Czudnochowski vermeint — stets abnorm grosse Werte zeigt, wie die Kurve (4) erkennen lässt.

(Eingegangen 16. März 1904.)

Über das mechanische Äquivalent chemischer Reaktionen und die Arbeitsleistung von Wärmemotoren.

Von Mathias Cantor.

Zu den wichtigsten Aufgaben der Thermodynamik gehört die Bestimmung der Arbeit, welche durch eine chemische Veränderung geleistet werden kann. Die Beurteilung der Arbeitsleistung von Wärmemotoren, bei welchen es sich insbesondere um Verbrennungsprozesse handelt, ist nur ein spezieller Fall jenes allgemeineren Problems. Die Frage, welche Arbeit durch solche Vorgänge gewonnen werden kann, ist vielfach, auch in der letzten Zeit, diskutiert worden[1]), sie hat aber, wie mir scheint, keine allgemeine Lösung gefunden. Um zu einer solchen zu gelangen, muss berücksichtigt werden, dass die chemischen Verwandlungen allgemein unter Arbeits- und Wärmeleistung erfolgen. Es ist nun gar nicht möglich, die erste allein allgemein zu bestimmen, weil diese unmittelbare Arbeitsleistung von der besonderen Art, wie die Verwandlung stattfindet, abhängig ist.

Es kommt nun aber auch der entwickelten Wärme eine bestimmte Arbeitsfähigkeit zu, indem sie bei einer gewissen Temperatur ϑ frei wird und von dieser zu einer anderen ϑ_0 überführt werden kann, ein Vorgang, der allgemein Arbeit zu leisten vermag. Damit derselbe immer ausführbar ist, muss ein Wärmereservoir von so

1) Vergl. K. v. Wesendonk, diese Zeitschr. **4**, 329, 1903; K. Schreber, diese Zeitschr. **4**, 451, 1903; H. Friedenthal, diese Zeitschr. **4**, 425, 1903; Derselbe, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **4**, Nr. 18, 1902.

grosser Kapazität als gegeben vorausgesetzt werden, dass ihm beliebige Wärmemengen zu- und abgeleitet werden können, ohne seine Temperatur zu ändern — eine Annahme, welche eine gewisse Analogie mit der des konstanten Erdpotentials bildet und praktisch durch eine Kühlwasseranlage genügend erfüllbar ist.

Erst die Summe der bei der chemischen Verwandlung unmittelbar geleisteten und der Arbeit, welche aus der entbundenen Wärme gewonnen werden kann, stellt die ganze Arbeit der chemischen Verwandlung dar und soll der mechanische Effekt der Verwandlung genannt werden. Für den mechanischen Effekt lässt sich nun ein Grenzwert allgemein berechnen, welcher die grösste Arbeit angiebt, die durch die chemische Umsetzung mittels eines wie immer gearteten Motors gewonnen werden kann. Dieser Grenzwert des mechanischen Effektes soll das mechanische Äquivalent der Umsetzung heissen.

Wenn nun bei der Temperatur ϑ eine beliebig kleine Menge des Systems eine chemische Veränderung erfährt und dabei die Energie derselben um dU wächst, während $d\varphi$ und $\bar{d}A$ [1]) die bei der Verwandlung abgegebene Wärme und Arbeit (beide in demselben Mass) bezeichnen, so ist:

$$-dU = d\varphi + \bar{d}A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Aus der produzierten Wärmemenge kann nach dem Carnotschen Theorem die Arbeit

$$d\varphi \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\vartheta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gewonnen werden, also kann im ganzen eine Arbeit:

$$\bar{d}e = dA + d\varphi \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\vartheta}$$

geleistet werden oder mit Rücksicht auf (1)

$$\bar{d}e = -dU - \frac{\vartheta_0}{\vartheta} d\varphi .$$

Bezeichnet nun S die Entropie des Systems, so ist

$$dS \geq -\frac{d\varphi}{\vartheta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

je nachdem der Vorgang umkehrbar ist oder nicht und es wird

$$\bar{d}e \leq -dU + \vartheta_0 dS . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Es soll nun

$$W = U - \vartheta_0 S$$

gesetzt und W als Arbeitsvorrat des Systems bezeichnet werden. Führt man bequemerer Rechnung wegen statt der Entropie die freie und gebundene Energie F und G ein, so hat man [2])

$$G = \vartheta S$$
$$U = F + G$$

und es folgt

$$W = U - \frac{\vartheta_0}{\vartheta} G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

und

$$\bar{d}e \leq -dW \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Hiernach wird für eine beliebige endliche Veränderung, welche dadurch charakterisiert ist, dass die das System bestimmenden Veränderlichen von Anfangswerten *(I)* übergehen zu Endwerten *(II)*, der mechanische Effekt ausgedrückt durch

$$e \leq W^{\mathrm{I}} - W^{\mathrm{II}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Es folgt hieraus, dass der mechanische Effekt einer Verwandlung immer denselben Wert hat, wenn die Verwandlung in beliebiger, aber umkehrbarer Weise sich vollzieht und dass dieser Wert grösser ist als wenn dieselbe Verwandlung in irgendeiner nicht umkehrbaren Weise stattfindet, d. h. der mechanische Effekt der umkehrbar verlaufenden Reaktion ist das mechanische Äquivalent derselben. Derselbe wird nach (7) bestimmt durch die Abnahme des Arbeitsvorrates, welchen das System durch die Verwandlung erfährt. Besteht das System aus verschiedenen Teilen, welche die Arbeitsvorräte $W_1, W_2, \ldots$ besitzen, so wird das mechanische Äquivalent a einer Verwandlung gegeben durch:

$$a = \Sigma W_1^{\mathrm{I}} + W_2^{\mathrm{I}} \ldots - \Sigma W_1^{\mathrm{II}} + W_2^{\mathrm{II}} \ldots \quad (8)$$

a giebt die grösste Arbeit an, welche durch die Verwandlung geleistet werden kann.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass nur das hier betrachtete mechanische Äquivalent eine derartige allgemeine Bestimmung zulässt, dagegen die Arbeit auch einer umkehrbaren Verwandlung nicht allgemein bestimmbar, sondern vom Verwandlungswege abhängig ist.

Bei keinem der bisher ausgeführten Wärmemotoren ist wohl die ganze durch (8) angegebene Arbeit gewonnen worden. Es mag daher hier ein Verbrennungsprozess beschrieben werden, der mit grosser Annäherung das ganze mechanische Äquivalent der Verwandlung zu gewinnen gestattet und durch den ein nahezu idealer Wärmemotor realisiert werden könnte. Bei diesem Vorgang soll Kohle durch den Sauerstoff eines Oxydes $(MeO)_{\mathrm{I}}$ verbrannt werden und niedere Oxyde, z. B. $(MeO)'_{\mathrm{II}}$, $(MeO)''_{\mathrm{II}}$ und ein Gemenge von CO und CO_2 entstehen. Man kann die Entstehung dieses Gasgemenges in zwei Teilvorgänge zerlegen, welche nach den folgenden Gleichungen verlaufen:

$$\lambda_1 C + \lambda_2 (MeO)_{\mathrm{I}} = \lambda_3 (MeO)'_{\mathrm{II}} + \lambda_4 CO \quad . \quad (G_1)$$
$$\mu_1 C + \mu_2 (MeO)_{\mathrm{I}} = \mu_3 (MeO)''_{\mathrm{II}} + \mu_4 CO_2 \quad (G_2)$$

1) Wegen des Zeichens $\bar{d}$ vergl. Vorlesungen über d. mech. Theorie d. Wärme von Carl Neumann.

2) Helmholtz, Thermodynamik chemischer Vorgänge, Gesammelte Abhandlungen **2**, 958.

Die Verbrennung der Kohle soll nun so erfolgen, dass beide Reaktionen in einem bestimmten Verhältnis γ, welches im allgemeinen von Temperatur und Druck bei der Verbrennung abhängig ist, nebeneinander verlaufen. Bezeichnet man mit dem Symbol $(MeO)_{II}$ das bei der betrachteten Verbrennung entstehende Gemisch der niederen Oxyde und setzt

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 + \gamma\mu_1 &= m_1 \\ \lambda_2 + \gamma\mu_2 &= m_2, \\ \lambda_3 &= m_{3,,} \\ \gamma\mu_3 &= m_3 \\ \lambda_4 &= m' \\ \gamma\mu_4 &= m'' \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (9)$$

so wird der Gesamtverbrennungsvorgang durch das Schema

$$m_1 C + m_2(MeO)_I = m_3(MeO)_{II} + m' CO + m'' CO_2$$

dargestellt, wo

$$m_3 = m'_3 + m''_3.$$

Es soll nun vorausgesetzt werden, dass die Wärmekapazität des Systems bei konstantem Volumen durch den chemischen Vorgang nicht geändert wird und auf die entstandenen Gase die einfachen Gasgleichungen angewandt werden können. Bezeichnet man mit $W_1\ W_2\ W_3$ die Arbeitsvorräte der festen Stoffe, mit W den des aus $m' CO + m'' CO_2$ bestehenden Gasgemenges und mit denselben Indices auch die anderen Grössen für die verschiedenen Stoffe, so wird nach (8) das mechanische Äquivalent dieser Verbrennung:

$$a = W_1 + W_2 - W_3 - W$$

oder

$$a = U_1 + U_2 - U_3 - U - \vartheta_0\left\{\frac{G_1}{\vartheta_1} + \frac{G_2}{\vartheta_2} - \frac{G_3}{\vartheta_3} - \frac{G}{\vartheta}\right\}.$$

Werden die festen Stoffe als inkompressibel angesehen, so ist

$$U_1 = (c_1\vartheta_1 + \beta_1)\, m_1$$
$$F_1 = (-c_1\vartheta_1 lg\,\vartheta_1 + \beta_1 + \alpha_1\vartheta_1)\, m_1$$

und es gelten analoge Ausdrücke für U_2, U_3 und F_2, F_3, wobei die c die spezifischen Wärmen, die α und β andere von der Natur der Stoffe bedingte Konstanten sind. Für die gesamte und freie Energie des Gasgemenges hat man

$$U = (c' m' + c'' m'')\,\vartheta + \beta' m' + \beta'' m''$$
$$F = [r'\vartheta lg\,P' - (c' + r')\,\vartheta lg\,\vartheta + \alpha'\vartheta + \beta']\, m' + [r''\vartheta lg\,P'' - (c'' + r'')\,\vartheta lg\,\vartheta + \alpha''\vartheta + \beta'']\, m''$$

c' und c'' sind hierbei die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen, P', P'' die Partialdrucke der Gase in dem Gemenge, r', r'' die Konstanten der für diese geltenden einfachen Gleichungen. Setzt man

$$\left.\begin{aligned} c'_3 m'_3 + c''_3 m''_3 &= c_3 m_3 \\ \alpha'_3 m'_3 + \alpha''_3 m''_3 &= \alpha_3 m_3 \\ \beta'_3 m'_3 + \beta''_3 m''_3 &= \beta_3 m_3 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (9a)$$

so erhält man

$$a = c_1 m_1\vartheta_1 + c_2 m_2\vartheta_2 - c_3 m_3\vartheta_3 - (c' m' + c'' m'')\vartheta + m_1\beta_1 + m_2\beta_2 - m_3\beta_3 - (m'\beta' + m''\beta'') - \vartheta_0\{m_1 c_1 + m_2 c_2 - m_3 c_3 - (m' c' + m'' c'') + c_1 m_1 lg\,\vartheta_1 + m_2 c_2 lg\,\vartheta_2 - m_3 c_3 lg\,\vartheta_3 - (m' c' + m'' c'') lg\,\vartheta - [\alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2 - \alpha_3 m_3 - (\alpha' m' + \alpha'' m'')] - (c' + r') m' lg\,\vartheta - (c'' + r'') m'' lg\,\vartheta + r' m' lg\,P' + r'' m'' lg\,P''\}.$$

Bleibt nun der Voraussetzung nach die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ungeändert, so ist:

$$c_1 m_1 + c_2 m_2 = c_3 m_3 + c' m' + c'' m''. \quad (10)$$

Ferner folgt für die Reaktionswärme bei konstantem Volumen

$$q = \beta_1 m_1 + \beta_2 m_2 - \beta_3 m_3 - \beta' m' - \beta'' m''.$$

Vor der Reaktion sollen weiter die reagierenden Stoffe die Temperatur ϑ_0 haben, so dass

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_0.$$

Setzt man noch

$$\alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2 - \alpha_3 m_3 - (\alpha' m' + \alpha'' m'') = A,$$

so erhält man

$$a = q + c_3 m_3\left[\vartheta_0 - \vartheta_3 - \vartheta_0 lg\frac{\vartheta_0}{\vartheta_3}\right] + (c' m' + c'' m'')\left[\vartheta_0 - \vartheta - \vartheta_0 lg\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right] + (r' m' + r'' m'')\,\vartheta_0 lg\,\vartheta - r' m'\vartheta_0 lg\,P' - r'' m''\vartheta_0 lg\,P'' + A\vartheta_0.$$

Der Endzustand des Systems kann noch beliebig festgesetzt werden. Angenommen, das erzeugte Gasgemenge werde zum Betrieb einer Kolbenmaschine benutzt und am Ende der Expansion soll der Cylinder der Maschine mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung gebracht und unter Aufwand äusserer Arbeit entleert werden. Dementsprechend werde festgesetzt, dass der Totaldruck des Gasgemenges am Ende dem Luftdruck p_0 gleich sei, also

$$P' + P'' = p_0.$$

Die Entleerungsarbeit beträgt dann

$$p_0 V_0 = (r' m' + r'' m'')\,\vartheta,$$

wenn V_0 das Endvolumen des Gasgemenges ist. Die Arbeit, welche der Motor in einer Periode leistet, beträgt dann:

$$a' = a - (r' m' + r'' m'')\,\vartheta$$

und die Endtemperaturen ϑ_3 und ϑ sollen nun so bestimmt werden, dass diese Arbeit ein Maximum wird. Die Bedingung hierfür ist

$$\frac{\partial a'}{\partial \vartheta_3} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial a'}{\partial \vartheta} = 0,$$

woraus

$$\vartheta_3 = \vartheta = \vartheta_0.$$

folgt. Für den so festgesetzten Endzustand des Systems erhält das mechanische Äquivalent den Wert

$$a = q + \vartheta_0 \{(r'm' + r''m'') \lg \vartheta_0 - r'm' \lg P' - r''m'' \lg P'' + A\}.$$

Setzt man

$$h = \frac{m'}{m' + m''}$$

so ist $P' = p_0 h$ und $P'' = p_0 (1-h)$ und es wird

$$a = q + \vartheta_0 \left\{ \begin{aligned} &(r'm' + r''m'') \lg \frac{\vartheta_0}{p_0} - r'm' \lg h - \\ &r''m'' \lg (1-h) + A \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

A lässt sich nun durch Beobachtung eines Gleichgewichtszustandes ermitteln. Seien in dem Volumen Φ bei der Temperatur Θ die Massen M_1 Kohle, M_2 höheres, M_3' und M_3'' niedere Oxyde, M' und M'' der Gase CO und CO_2 vorhanden, bedeuten π' und π'' die Partialdrucke der letzteren, Ψ die freie Energie dieses Systems, so wird bei konstant gehaltenem Φ die Bedingung des Gleichgewichtes

$$\delta \Psi = 0.$$

Werden analog den oben eingeführten die Bezeichnungen der übrigen Grössen gewählt, so ist

$$\begin{aligned} \Psi = &(\beta_1 + \alpha_1 \Theta - c_1 \Theta \lg \Theta) M_1 + (\beta_2 + \alpha_2 \Theta - \\ &c_1 \Theta \lg \Theta) M_2 + (\beta'_3 + \alpha'_3 \Theta - c'_3 \Theta \lg \Theta) M'_3 + \\ &(\beta''_3 + \alpha''_3 \Theta - c''_3 \Theta \lg \Theta) M''_3 + [r' \Theta \lg \pi' - \\ &(c' + r') \Theta \lg \Theta + \alpha' \Theta + \beta'] M' + [r'' \Theta \lg \Theta - \\ &(c' + r') \Theta \lg \Theta + \alpha'' \Theta + \beta''] M''. \end{aligned}$$

Entsprechend den beiden Reaktionsgleichungen (G_1) und (G_2) erhält man die Bedingungsgleichungen:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial M_1} \lambda_1 + \frac{\partial \Psi}{\partial M_2} \lambda_2 - \frac{\partial \Psi}{\partial M'_3} \lambda_3 - \frac{\partial \Psi}{\partial M'} \lambda_4 = 0 \quad (12a)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial M_1} \mu_1 + \frac{\partial \Psi}{\partial M_2} \mu_2 - \frac{\partial \Psi}{\partial M''_3} \mu_3 - \frac{\partial \Psi}{\partial M''} \mu_4 = 0 \quad (12b)$$

Nun ist

$$\pi' = \frac{r' M' \Theta}{\Phi} \quad \text{und} \quad \pi'' = \frac{r'' M'' \Theta}{\Phi}.$$

Setzt man den Gesamtdruck des Gasgemenges $\pi' + \pi'' = \pi$, und

$$H = \frac{M'}{M' + M''},$$

so ist

$$\pi' = \pi H \quad \text{und} \quad \pi'' = \pi (1 - H)$$

und (12a) und (12b) übergehen in:

$$\begin{aligned} &\beta_1 \lambda_1 + \beta_2 \lambda_2 - \beta'_3 \lambda_3 - \beta' \lambda_4 + (\alpha_1 \lambda_1 + \alpha_2 \lambda_2 - \\ &\alpha'_3 \lambda_3 - \alpha' \lambda_4) \Theta - [c_1 \lambda_1 + c_2 \lambda_2 - c'_3 \lambda_3 - \\ &(c' + r') \lambda_4] \Theta \lg \Theta - (1 + \lg \pi + \lg H] r' \lambda_4 \Theta = 0 \end{aligned} \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} &\beta_1 \mu_1 + \beta_2 \mu_2 - \beta''_3 \mu''_3 - \beta'' \mu_4 + (\alpha_1 \mu_1 + \alpha_2 \mu_2 - \\ &\alpha''_3 \mu_3 - \alpha'' \mu_4) \Theta - [c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2 - c''_3 \mu_3 - \\ &(c'' + r'') \mu_4] \Theta \lg \Theta - (1 + \lg \pi + \lg (1-H)) r'' \mu_4 \Theta = 0 \end{aligned} \quad (13b)$$

Multipliziert man (13b) mit γ und addiert zu (13a), so erhält man mit Rücksicht auf (9) und (9a)

$$\begin{aligned} A = &(r'm' + r''m'') \left(1 + \lg \frac{\pi}{\Theta}\right) + r'm' \lg H + \\ &r''m'' \lg (1-H) - \frac{q}{\Theta} \end{aligned} \quad (14)$$

Durch die Gleichung (13a) und (13b) werden für jeden Wert von H die zur Erhaltung des Gleichgewichts erforderlichen Drucke π und Θ bestimmt. Wählt man nun zur Beobachtung einen Gleichgewichtszustand bei dem

$$H = h,$$

so folgt aus (11) und (14)

$$a = q \frac{\Theta - \vartheta_0}{\Theta} + \vartheta_0 (r'm' + r''m'') \left(1 + \lg \frac{\pi \vartheta^0}{p_0 \Theta}\right),$$

worin π und Θ diejenigen Werte von Temperatur und Druck angeben, bei welchen das System mit einer Gasphase von der Zusammensetzung h im Gleichgewicht sich befindet. Bezeichnet man mit φ das spezifische Volumen des Gasgemenges in diesem Zustand, mit v_0 im Endzustand, so ist

$$\pi = \frac{r' M' + r'' M''}{\varphi (M' + M'')} \Theta$$

und

$$p_0 = \frac{r'm' + r''m''}{v_0 (m' + m'')} \vartheta_0$$

und es wird

$$\frac{\pi \vartheta_0}{p_0 \Theta} = \frac{v_0}{\varphi}$$

$$a = q \frac{\Theta - \vartheta_0}{\Theta} + \vartheta_0 (r'm' + r''m'') \lg \frac{v_0}{\varphi} \quad (15)$$

Durch diese Gleichung ist das mechanische Äquivalent dieser Verbrennung allgemein bestimmt. Je nach den Bedingungen, unter welchen man die Verbrennung sich vollziehen lässt, wird h verschiedene Werte annehmen können, für jeden dieser Werte aber bestimmt (15) die grösste Arbeit, die durch den Vorgang gewonnen werden kann.

Es soll nun schliesslich gezeigt werden, dass diese Arbeit sehr angenähert mit Hilfe eines Wärmemotors thatsächlich gewonnen werden kann.

In einem Kessel sei der Gleichgewichtszustand bei dem Drucke π und der Temperatur Θ hergestellt. Es werden nun die Komponenten m_1 Kohle und m_2 $(Me\,O)_1$ von der Anfangstemperatur ϑ_0 zur Temperatur Θ erwärmt. Die erforderliche Wärme

$$q_1 = (c_1 m_1 + c_2 m_2)(\Theta - \vartheta_0)$$

werde dem Kesselinhalt entzogen, der so gross vorausgesetzt wird, dass sich seine Temperatur dadurch nicht merklich ändert. Sodann sollen diese Stoffe in den Kessel eingeführt werden und die Masse $m' + m''$ des Gasgemengss, die sich aus diesem entwickeln, beim konstanten Druck π in den Cylinder der Maschine strömen.

Wird das Volumen der festen Stoffe vernachlässigt, so gewinnt man hierbei eine Arbeit

$$e_1 = \pi\varphi\,(m' + m'') = (m'r' + m''r'')\,\Theta.$$

Hierauf soll die Gasmasse sich in Berührung mit den entstandenen niederen Oxyden adiabatisch dehnen, bis sie auf ϑ_0 abgekühlt ist, wobei die Arbeit

$$e_2 = (c'm' + c''m'' + c_3m_3)(\Theta - \vartheta_0) = (c_1m_1 + c_2m_2)(\Theta - \vartheta_0)$$

abgegeben wird.

Der Zustand des Gases während dieser Verwandlung ist bestimmt durch

$$\left.\begin{aligned} &(c_1m_1 + c_2m_2)\,d\vartheta + p\,dv = 0 \\ &\text{wo} \\ &p = \frac{r'm' + r''m''}{v}\,\vartheta \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (16)$$

Bezeichnet ψ das spezifische Volumen am Ende der adiabatischen Dehnung, so folgt

$$(c_1m_1 + c_2m_2)\,lg\frac{\vartheta_0}{\Theta} + (r'm' + r''m'')\,lg\frac{\psi}{\varphi} = 0 \quad (17)$$

Lässt man dann bei konstanter Temperatur ϑ_0 das Gas expandieren, bis das spezifische Volumen des Endzustandes erreicht ist, so wird die Arbeit

$$e_3 = (r'm' + r''m'')\,\vartheta_0 lg\frac{v_0}{\psi}$$

gewonnen oder mit Benutzung von (17)

$$e_3 = (r'm' + r''m'')\,\vartheta_0 lg\frac{v_0}{\varphi} + (c_1m_1 + c_2m_2)\,\vartheta_0 lg\frac{\vartheta_0}{\Theta}.$$

Da bei dem beschriebenen Vorgang die Reaktion beim konstanten Drucke π sich vollzog, so wird durch sie im Kessel die Wärme entbunden;

$$q - \pi\varphi\,(m' + m'') = q - (r'm' + r''m'')\,\Theta.$$

Von dieser wurde die Wärme q_1 zur Vorwärmung der Bestandteile verbraucht, während der Rest

$$q - (r'm' + r''m'')\,\Theta - (c_1m_1 + c_2m_2)\,(\Theta - \vartheta_0)$$

zur Heizung einer vollkommenen Dampfmaschine benutzt werden und die Arbeit

$$e_4 = [q - (r'm' + r''m'')\Theta - (c_1m_1 + c_2m_2)(\Theta - \vartheta_0)]\,\frac{\Theta - \vartheta_0}{\Theta}$$

abgeben kann. Im ganzen wird mittels des Motors die Verbrennung eine Arbeit e leisten

$$\left.\begin{aligned} e = e_1 + e_2 + e_3 + e_4 = q\,\frac{\Theta - \vartheta_0}{\Theta} + \vartheta_0(r'm' + \\ r''m'')\left(1 + lg\frac{v_0}{\varphi}\right) + \vartheta_0\,(c_1m_1 + c_2m_2) \\ \left(\frac{\Theta - \vartheta_0}{\Theta} + \vartheta_0\,lg\frac{\vartheta_0}{\Theta}\right). \end{aligned}\right\} (18)$$

Der Unterschied zwischen dem mechanischen Äquivalent der Reaktion und der Arbeit des Motors beträgt nach (15) und (18)

$$a - e = -\vartheta_0\,(c_1m_1 + c_2m_2)\left(\frac{\vartheta - \vartheta_0}{\Theta} + \vartheta_0\,lg\frac{\vartheta_0}{\Theta}\right).$$

Entwickelt man den Logarithmus, so folgt

$$a - e = \vartheta_0\,(c_1m_1 + c_2m_2)\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\Theta - \vartheta_0}{\Theta}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta - \vartheta_0}{\Theta}\right)^3 + \ldots\ldots\right].$$

Die Arbeit des Motors ist hiernach kleiner als das mechanische Äquivalent der benutzten Verbrennung, aber nur um eine Grösse, die mit höheren Potenzen des echten Bruches

$$\frac{\Theta - \vartheta_0}{\Theta}$$

behaftet und gegenüber den sonst vorkommenden im allgemeinen sehr klein ist. Der Vollständigkeit wegen sei bemerkt, dass dieser Unterschied natürlich von der nicht umkehrbaren Vorwärmung der Komponenten herrührt. Bezüglich einer möglichen praktischen Ausführung sei zum Schlusse auf die Benutzung von Braunstein als Oxydationsmittel hingewiesen. Aus den bei der Verbrennung entstehenden niederen Manganoxyden könnte vielleicht ähnlich wie aus den Rückständen der Chlorbereitung das Superoxyd regeneriert werden.

Würzburg, Physikalisches Institut, April 1904.

(Eingegangen 25. April 1904.)

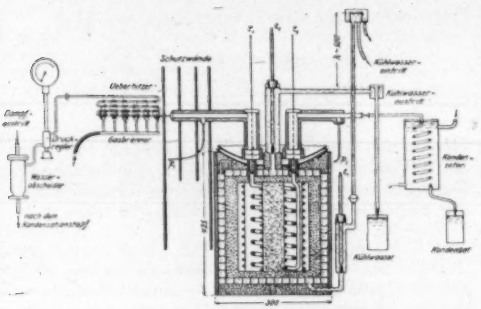
Die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes.

Von H. Lorenz.

Im Winter 1903/4 wurde im Institut für technische Physik der Universität Göttingen eine grössere Versuchsreihe zur Bestimmung der spezifischen Wärme des überhitzten Wasserdampfes bei konstantem Drucke durchgeführt, über deren Ergebnisse hier in Kürze berichtet werden soll.

Der den Versuchen unterworfene Dampf wurde in einem stehenden Kessel von ca. 20 qm Heizfläche entwickelt, in einem Wasserabscheider entwässert und nach Passieren eines sog. Reduzierventils zur Aufrechterhaltung der gewünschten, im übrigen regelbaren Spannung durch Gasbrenner kräftig überhitzt, worauf er in das Kalorimeter strömte. Dasselbe (siehe Figur) enthielt eine kupferne Dampfspirale von rd. 10 m Länge und 10 mm innerem Durchmesser, an deren Enden Thermometerbüchsen angebracht waren; die Spirale war zunächst von einer Luftschicht umgeben und weiterhin durch eine Asbest-

packung von dem Wassermantel des Kalorimeters getrennt, der beständig von Kühlwasser durchströmt wurde, dessen Ein- und Austrittstemperaturen t_1 und t_2 an Kontroll-Thermometern



abgelesen werden konnten. Die während der Dauer jedes Versuches durchströmende Wassermenge W wurde ebenso gewogen, wie die in einem Kondensator hinter dem Kalorimeter niedergeschlagene Dampfmenge G, neben den Dampftemperaturen beim Ein- und Austritt τ_1 und τ_2 wurden noch die entsprechenden Drucke p_1 und p_2 an Manometern abgelesen, deren Anschlüsse sich etwas vor der Eintritts-, bezw. hinter der Austrittsflansche des Dampfrohres am Kalorimeter befanden. Dieses selbst war durch Asbestpappdeckel gegen die Einstrahlung von seiten des Überhitzers und durch eine gute Mantelisolierung gegen die umgebende Luft geschützt; die Wärmeleitung durch die Dampfein- und Austrittsrohre nach dem Deckel wurde durch einen doppelten Asbestdeckel mit kräftig bewegter Zwischenluftschicht thunlichst bekämpft.

Die Versuche selbst verliefen durchweg in gutem Beharrungszustande, d. h. bei nahezu konstanten Temperaturen an allen Stellen, und dauerten je 30—45 Minuten, wobei die Ablesungen alle 5 Minuten erfolgten. Durch Vorversuche war die Luftkorrektion, d. h. die Wärmeaufnahme seitens der umgebenden Luft zu rd. 2,4 Kal. pro 1^0 mittlerer Temperaturdifferenz $(t_w - t_2)$ zwischen Kühlwasser und Luft

1	Versuchs-No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	Dampftemperatur oben τ_1 ^{0}C.	224,10	224,49	313,82	360,33	240,80	291,11	367,52	228,86	326,55	381,48	243,52	343,27
3	Dampftemperatur unten τ_2 ^{0}C.	190,99	190,71	244,77	281,71	203,96	232,90	260,08	181,96	262,40	296,30	161,59	244,70
4	abs. Dampfdruck oben p_1 kg/qcm	7,029	7,016	6,970	7,095	9,200	9,125	9,170	4,486	4,328	4,186	2,071	2,107
5	abs. Dampfdruck unten p_2 kg/qcm	6,629	6,616	6,670	6,795	8,735	8,730	8,870	4,136	3,778	3,686	1,793	1,671
6	Siedetemperatur oben ϑ_1 ^{0}C.	165,51	165,45	165,16	165,88	176,71	176,35	176,56	148,18	146,84	145,64	121,70	122,25
7	Siedetemperatur unten ϑ_2 ^{0}C.	163,15	163,08	163,40	164,15	174,50	174,41	175,19	145,21	141,94	141,07	117,19	115,00
8	Dampfmenge pro Stunde G kg	8,270	8,214	5,992	6,276	7,152	5,821	4,136	5,648	7,676	7,068	3,206	4,632
9	Wassertemp. Eintritt t_1 ^{0}C.	4,970	5,215	5,258	5,565	4,944	5,162	5,780	5,109	5,220	5,043	5,466	5,661
10	Wassertemp. Austritt t_2 ^{0}C.	13,250	13,580	16,476	18,422	14,798	16,445	19,004	13,247	17,26	20,140	13,490	18,164
11	Wassermenge pro Stunde W kg	21,680	21,518	21,527	21,455	19,506	19,818	19,604	19,560	19,430	18,226	18,290	18,260
12	Wasserkorrektion ΔQ Cal.	+1,47	+0,88	+0,14	+0,60	−2,10	+0,14	+2,28	−0,84	+5,25	+7,63	−0,63	+4,55
13	Mittl. Wassertemperatur t_w ^{0}C.	9,11	9,40	10,87	11,99	9,87	10,80	12,39	9,18	11,22	12,59	9,48	11,91
14	Mittl. Lufttemperatur t_l ^{0}C.	14,16	14,81	14,07	13,55	13,80	14,46	16,05	11,67	12,93	11,80	12,94	16,54
15	Luftkorrektion 2,4 $(t_l - t_w)$ Cal.	−12,12	−12,98	−7,68	−3,74	−9,43	−8,78	−8,74	−5,97	−1,71	+1,66	−8,30	−11,11
16	Aufgenommene Wärme pro St. Cal.	168,86	167,90	233,94	272,72	180,68	214,97	252,30	152,37	235,08	284,45	137,83	221,84
17	**Mittl. Dampftemperatur τ ^{0}C.**	**207,55**	**207,60**	**279,30**	**321,02**	**222,38**	**262,00**	**313,80**	**205,41**	**295,00**	**338,89**	**207,55**	**294,00**
18	**Mittl. Dampfdruck** absol. p kg/qcm	**6,829**	**6,816**	**6,820**	**6,945**	**8,968**	**8,978**	**8,985**	**4,311**	**4,053**	**3,936**	**1,932**	**1,889**
19	Spez. Wärme nach Gl. (1)	0,617	0,605	0,564	0,552	0,685	0,634	0,568	0,575	0,477	0,473	0,524	0,484
20	Spez. Wärme nach Gl. (5)	0,640	0,625	0,572	0,558	0,710	0,646	0,571	0,591	0,491	0,483	0,538	0,500
21	**Mittelwert von c_p**	**0,622**		**0,568**	**0,555**	**0,698**	**0,640**	**0,570**	**0,583**	**0,484**	**0,478**	**0,531**	**0,492**
22	Spez. Wärme nach Gl. (6)	0,651		0,575	0,547	0,696	0,640	0,590	0,572	0,510	0,492	0,493	0,467
23	Differenz von 21 u. 22	−0,029		−0,007	+0,008	+0,002	0	−0,020	+0,011	−0,034	−0,014	+0,038	+0,025

bestimmt worden. Daneben war noch die Fadenkorrektion der Dampfthermometer und eine, wenn auch nur geringe Wasserkorrektion ΔQ infolge nicht ganz konstanter Temperaturen zu beachten, womit sich dann die in der Tabelle enthaltenen Werte ergaben. Alsdann folgt die spezifische Wärme c_p des Wasserdampfes aus

$$c_p = \frac{W(t_2-t_1) - 2{,}4\,(t_2-t_w) + \Delta Q}{G(\tau_1-\tau_2)} \qquad (1)$$

für das Temperaturintervall $\tau_1-\tau_2$ bezw. die Mitteltemperatur $^1/_2\,(\tau_1+\tau_2)$ und den Druck $^1/_2\,(p_1+p_2)$, siehe Zeile 19. Hierin ist jedoch der Einfluss der Druckänderung, der sich nach den Versuchen von Thomson und Joule an Luft und Kohlensäure in der Temperaturdifferenz $\tau_1-\tau_2$ ausdrücken muss, noch nicht beachtet. Bezeichnet man die den Drucken p_1 und p_2 entsprechenden Sättigungstemperaturen des Dampfes (Zeile 6 und 7 nach Regnault-Zeuner) mit ϑ_1 und ϑ_2, so hat man für die Bildungswärme von 1 kg überhitzten Wasserdampfes aus Wasser von 0° bei vorläufig konstant angenommenem c_p die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned}\lambda_1 &= 606{,}5 + 0{,}305\,\vartheta_1 + c_p(\tau_1-\vartheta_1)\\ \lambda_2 &= 606{,}5 + 0{,}305\,\vartheta_2 + c_p(\tau_2-\vartheta_2)\end{aligned}\right| \qquad (2)$$

Die zur Überführung eines Zustandes in den andern nötige Wärme ist aber für G kg Dampf

$$Q = G(\lambda_1-\lambda_2) \qquad (3)$$

oder auch, ausgedrückt in den Versuchsdaten

$$Q = W(t_2-t_1) - 2{,}4\,(t_2-t_w) + \Delta Q. \qquad (4)$$

Durch Elimination von Q, λ_1 und λ_2 aus (2) bis (4) folgt schliesslich

$$c_p = \frac{W(t_2-t_1) - 2{,}4(t_2-t_w) + \Delta Q - 0{,}305\,G(\vartheta_1-\vartheta_2)}{G(\tau_1-\tau_2-\vartheta_1+\vartheta_2)}. \qquad (5)$$

Die hieraus berechneten Werte sind in Zeile 20 der Tabelle enthalten. Als wahrscheinlichste Werte betrachte ich allerdings die in Zeile 21 enthaltenen Mittelwerte von (1) und (5), da der Einfluss der Druckerniedrigung entschieden nicht voll in Ansatz gebracht werden darf, weil die Manometeranschlüsse sich noch ausserhalb der Thermometerbüchsen am Kalorimeter befinden.

Die Mittelwerte Zeile (21) entsprechen leidlich genau der empirischen Formel

$$c_p = 0{,}43 + 3\,600000\,\frac{p}{T^3}, \qquad (6)$$

worin $p = {}^1/_2\,(p_1+p_2)$ den mittleren Dampfdruck in kg/qcm und $T = 273 + {}^1/_2\,(\tau_1+\tau_2)$ die mittlere absolute Dampftemperatur bedeutet. Die hiernach berechneten Werte sind in Zeile 22 enthalten, ihre Differenzen von den Mittelwerten 21 schliesslich in Zeile 23. Für die mittlere Temperatur von $\tau = +172^0$ bei atmosphärischem Druck, welche dem von Regnault bestimmten Wert $c_p = 0{,}48$ entspricht, ergiebt die Formel (6) $c_p = 0{,}471$, eine angesichts der Versuchsschwierigkeiten recht befriedigende Übereinstimmung.

(Eingegangen 25. Mai 1904.)

Über die horistische Methode Gyldéns.

Von H. Poincaré.

In seinem Werke: Nouvelles recherches sur les séries employées dans les théories des planètes (Stockholm, Imprimerie Centrale, 1892) hat Gyldén zwei Methoden auseinandergesetzt, die er horistische nennt. Die erste dieser Methoden unterliegt ziemlich schweren Bedenken. Herr Backlund und ich haben gezeigt, dass sie in gewissen Fällen zu unzulässigen Resultaten führt und dass man sie nur mit Vorsicht gebrauchen darf. (Vgl. Compt. rend. **132**, 50 u. 291, Bulletin astron. **19**, 433). Ich habe es infolgedessen für angezeigt gehalten, die zweite dieser Methoden einer näheren Diskussion zu unterwerfen. Dieselbe besteht kurz gesagt in folgendem:

Gyldén betrachtet (loc. cit. S. 227 u. f.) die Gleichung:

$$(1) \qquad \frac{d^2z}{dv^2} + z - \beta z^3 = X.$$

Der Koeffizient von z, den Gyldén Z nennt, ist eine Konstante, wenigstens in dem hier in Betracht kommenden Teile des Werkes (S. 227 bis 234); ich kann dieselbe also durch geeignete Wahl der Einheiten auf 1 reduzieren.

Es ist:

$$X = -\Sigma A_n \cos G_n \qquad G_n = 2\lambda_n v + B_n,$$

wobei A_n, B_n, λ_n konstante gegebene Werte sind und $2\lambda_n$ nahe gleich 1 ist.

Gyldén setzt: $z = \frac{y}{1+\psi}$ in der Art,

dass ψ und y durch die Gleichungen definiert werden:

$$(2) \qquad \frac{d^2\psi}{dv^2} - 2\nu^2\psi = (1-\psi)\,\nu^2 - \beta\frac{y^2}{1+\psi}$$

$$(3) \qquad \frac{d^2y}{dv^2} + (1-\nu^2)y = (1+\psi)X + \frac{2}{1+\psi}\frac{d\psi}{dv}\cdot\frac{dy}{dv} - \frac{2y}{(1+\psi)^2}\left(\frac{d\psi}{dv}\right)^2 y.$$

Wir bezeichnen mit ν^2 eine Konstante, welche so zu wählen ist, dass ψ eine trigonometrische Reihe wird; und wir haben (2) und (3) in der Weise zu integrieren, dass wir zuerst ψ auf den rechten Seiten gleich 0 setzen, dann bei der zweiten Annäherung auf diesen rechten Seiten ψ durch seinen in erster Annäherung gefundenen Wert ersetzen und so fortfahren.

Man findet so:

$$(4) \qquad y = \Sigma x_n \cos G_n \qquad x_n = \frac{A_n}{4\lambda_n^2 - 1 + \nu^2}$$

und weiter:

$$\nu^2 = \frac{\beta}{2} \Sigma x_n^2$$

$$\psi = \Sigma \frac{\beta x_n x_p}{4(\lambda_n + \lambda_p)^2 + 2\nu^2} \cos(G_n + G_p). \tag{5}$$

Die zweite Gleichung (4) und die erste Gleichung (5) gestatten die x und ν^2 zu berechnen und liefern für diese Grössen endliche Werte.

Es ist klar, dass ein solches Verfahren nur berechtigt ist unter der Bedingung, dass die auf den rechten Seiten von (2) und (3) vernachlässigten Glieder kleiner sind, als die mitgenommenen. Nun steht aber auf der rechten Seite von (2) ein Glied, welches zu Zweifeln in dieser Hinsicht Anlass giebt und welches näher zu untersuchen ist; es ist das Glied:

$$\frac{2d\psi}{dv} \cdot \frac{dy}{dv}.$$

Man findet dafür:

$$\frac{2d\psi}{dv} \cdot \frac{dy}{dv} = \Sigma \frac{\beta x_i x_j x_n}{2(\lambda_i + \lambda_j)^2 + \nu^2} (\lambda_i + \lambda_j) \lambda_n \cos(G_i + G_j + G_n). \tag{6}$$

Wir werden nur die kritischen Glieder beibehalten, d. h. diejenigen, wo der Koeffizient von v nahe gleich 1 ist. Es genügt für diesen Zweck, die Glieder der Form $G_i + G_j - G_n$ oder $G_i - G_j + G_n$ zu berücksichtigen.

Sei α eine Grösse von der Ordnung von A_n und σ eine Grösse von der Ordnung von $2\lambda_n - 1$.

Zwei Fälle sind zu unterscheiden: Entweder σ^3 ist gross im Verhältnis zu $\beta\alpha^2$ und dann ist x von Ordnung $\frac{\alpha}{\sigma}$, ν^2 von der Ordnung $\frac{\beta\alpha^2}{\sigma^2}$ und das allgemeine Glied in (6) höchstens von der Ordnung:

$$\frac{\beta x^3}{\sigma} = \frac{\beta\alpha^3}{\sigma^4} = x \cdot \frac{\beta\alpha^2}{\sigma^3},$$

also im allgemeinen klein gegen x und in gewissen Fällen auch gegen α; hier ist die horistische Methode anwendbar, aber zugleich überflüssig, da die sog. Horistik ν^2 sehr klein wird im Verhältnis zu $4\lambda_n^2 - 1$.

Oder aber σ^3 ist von kleinerer oder gleicher Grössenordnung, wie $\beta\alpha^2$; dann ist x von der Ordnung $\sqrt[3]{\frac{\alpha}{\beta}}$; das allgemeine Glied in (6) wird (wenn man den Fall $\lambda_i + \lambda_j$, $G_i + G_j - G_n$ nimmt) von der Ordnung $\beta x^3 = \alpha$; es ist also von derselben Ordnung wie X, wie die Glieder, die man vornherein mitgenommen hat.

Setzen wir voraus, dass X sich auf ein einziges Glied $-A\cos G$ reduziert und dass man σ gegenüber ν^2 vernachlässigen kann, so folgt:

$$y = x\cos G \qquad x = \frac{2A}{\beta x^2} \qquad \nu^2 = \frac{\beta x^2}{2},$$

$$\psi = \frac{\beta x^2}{4}\cos 2G, \quad \frac{dy}{dv} = -x\sin G, \quad \frac{d\psi}{dv} = -\frac{\beta x^2}{2}\sin 2G$$

$$2\frac{dy}{dv} \cdot \frac{d\psi}{dv} = \beta x^3 \sin 2G \cdot \sin G = A(\cos 3G - \cos G).$$

Man darf das Glied mit $\cos 3G$ beiseite lassen, da es nicht kritisch ist; aber das Glied $-A\cos G$ ist kritisch, und man darf es um so weniger vernachlässigen, als es genau gleich dem beibehaltenen Gliede X ist.

Im Falle, wo X sich auf ein einziges Glied reduziert, ist die horistische Methode in passender Modifikation geeignet nicht zur Aufsuchung der allgemeinen Lösung der Gleichung (1), aber zur Bestimmung einer partikulären Lösung, und zwar derjenigen, die ich periodische Lösung nenne. Hier giebt sie, richtig angewendet:

$$y = +\sqrt[3]{\frac{4A}{3\beta}}\cos G,$$

während die Formel Gyldéns ergiebt:

$$y = \sqrt[3]{\frac{2A}{\beta}}\cos G.$$

Der Irrtum Gyldéns ist um so sonderbarer, als er selbst den Fall, wo sich x auf ein einziges Glied reduziert, durch Ausdrücke integriert hat, welche völlig streng werden, wenn man sich auf die periodische Lösung beschränkt.

Es ist keine Verkennung der ausserordentlichen Verdienste Gyldéns um die Wissenschaft, wenn man die Fehler bezeichnet, die ihm untergelaufen sind und die seine Nachfolger auf diesem Gebiete irreführen könnten; ich glaube im Gegenteil, dass man damit seinem Andenken einen Dienst erweist; daher trage ich kein Bedenken, mein Urteil klar zu formulieren.

Wer die horistische Methode anwendet, wird sich leicht in illusorischen Sätzen verlieren; es giebt Fälle, wo sie einwandsfrei ist, es giebt keine, wo sie von Nutzen ist.

Man sieht a fortiori ein, welcher Täuschung sich jemand hingiebt, der aus der horistischen Methode gleichmässig konvergente Entwickelungen im strengen Sinne des Wortes abzuleiten hofft.

Was den Schlusssatz des Werkes angeht, dass nämlich die Glieder hoher Ordnung in der Störungsfunktion niemals zu Librationen führen können, so ist er offenbar falsch.

(Eingegangen 13. Juni 1904.)

Zur optischen Resonanz.

Von Felix Ehrenhaft.

In dieser Zeitschr. **5**, 152, 1904 hat Herr Prof. Pockels einige interessante Einwände theoretischer Natur gegen die Erklärung der in jüngster Zeit beobachteten Erscheinungen gemacht, die als wahre optische Resonanz gedeutet wurden sowie auch gegen die Anwendung der Theorie der diffusen Reflexion des Lichtes an kleinen Metallkugeln auf die nach dem Bredigschen Verfahren hergestellten Metallsuspensionen.[1])

Ich erlaube mir nun auf diese im folgenden nochmals zurückzukommen.

Wenn in ein Medium, in dem metallische, den elektrischen Strom gutleitende Kugeln suspendiert sind, deren Dimension klein ist gegen die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, parallele Strahlen natürlichen Lichtes einfallen, dann ist, wofern die im folgenden genau erörterten Voraussetzungen erfüllt sind, die Richtung, in der das diffus zerstreute Licht in der Einfallsebene total planpolarisiert ist, unter einem Winkel von 120° gegen den einfallenden Strahl geneigt.[2])

Wenn dagegen eine elektromagnetische Welle von gegen die Wellenlänge kleinen nichtleitenden Kugeln zerstreut wird, dann ist das diffus zerstreute Licht planpolarisiert in den zum einfallenden Strahl senkrechten Ebenen. Dies letztere sogenannte Tyndallsche Phänomen ist von den trüben Medien her bekannt und z. B. an kolloidaler Kieselsäure bestätigt, bei welcher im Polarisationsmaximum unter 90° gegen den einfallenden Strahl 86 Proz. Lichtes planpolarisiert waren.

Der Umstand, dass ich an nach dem Bredigschen Verfahren sorgfältig hergestellten kolloidalen *Ag*-Suspensionen das Polarisationsmaximum unter 110° gegen den einfallenden Strahl, bei kolloidalem *Pt* unter 115°, bei kolloidalem *Au* unter 118—120°, fand, wobei im Polarisationsmaximum je nach Konzentration 40 bis 60 Proz. des diffus zerstreuten Lichtes planpolarisiert waren, veranlasste mich, J. J. Thomsons Theorie der Zerstreuung des Lichtes an kleinen Metallkugeln zur Erklärung dieser Phänomene anzuwenden. Es liegen derselben Voraussetzungen zu Grunde, die J. J. Thomson am klarsten in Phil. mag. **38**, 455 ausspricht. Es muss, damit die Theorie anwendbar sei, der Durchmesser der metallischen Teilchen einesteils klein sein gegen die Wellenlänge der auffallenden Strahlung, anderenteils darf die Dicke der Schicht, in der die durch die einfallende Strahlung in dem Teilchen induzierten Ströme merklich sind, bloss einen kleinen Bruchteil des Teilchenradius betragen. Bedeutet T die Schwingungsdauer der einfallenden Welle und σ den spezifischen Widerstand im absoluten elektromagnetischen Masse, dann berechnet sich die Schichtdicke, unterhalb der die Strahlung auf den e-Teil ihres Wertes an der Oberfläche des kugelförmigen Teilchens gesunken ist zu $\frac{\sqrt{T\sigma}}{2\pi}$

Es muss also zur exakten Gültigkeit der Theorie die Wellenlänge der auffallenden Strahlung λ gross sein gegen $2a$ und dies wieder gross gegen

$$\frac{\sqrt{T\sigma}}{2\pi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Um zu sehen, bis zu welchem Grade die Voraussetzungen der Theorie bei Anwendung auf die kolloidalen Suspensionen erfüllt sind, setzte ich in dieser Ungleichung in die untere Grenze mit J. J. Thomson, l. c., für σ den für stationären elektrischen Strom gültigen spezifischen Widerstand ein. Während in neuester Zeit durch Hagens und Rubens Messungen für Wellenlängen, die den sichtbaren viel näher liegen als den auf elektrischem Wege erzeugten, bei Verwendung dieses Widerstandes vollständige Übereinstimmung mit der Maxwellschen Lichttheorie, bei der die molekularen Eigenschwingungen der Metalle unberücksichtigt bleiben, gefunden wurde, fordert F. Pockels mit Recht für mittlere Lichtwellen von der Periode $2 \cdot 10^{-15}$ die Substitution des wesentlich höheren Widerstandes der Metalle, in die untere Grenze, der sich aus dem optischen Absorptionsindex K und dem Brechungsexponenten n nach der Formel

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{n^2 K}{9T} 10^{-20}$$

berechnen lässt.

Bei Verwendung dieses wesentlich höheren Widerstandes bezweifelt Herr Prof. Pockels, dass die beiden Voraussetzungen für mittlere Lichtwellen gleichzeitig überhaupt erfüllt sein können sowie dass Thomsons Theorie auf die Polarisationserscheinungen an Metallkolloiden Anwendung finden könne.

Im folgenden werden die Werte der Grenzen (1) berechnet. Es liegen diesen die auf Wasser reduzierte Wellenlänge der Natriumlinie zu Grunde. Die spezifischen Widerstände wurden berechnet aus den optischen Konstanten n und K der Metalle, die P. Drude angiebt. Für *Pt* wurde eine übrigens unbedeutende Korrektur entsprechend den neueren Messungen von Hagen und Rubens angebracht.

Man sieht aus umstehender Tabelle I, dass sich die Grenzen für die Gültigkeit der Theorie

1) Felix Ehrenhaft, Das optische Verhalten der Metallkolloide und deren Teilchengrösse. Ann. d. Physik 11, 489, 1903; Ber. d. k. Akad. zu Wien, Math.-naturw. Kl. 112, IIa, 12. Februar 1903.

2) J. J. Thomson, Rec. res. p. 449.

Tabelle I.

Metall	$n^2 . K$	σ	$\lambda > 2a >$	$\frac{\sqrt{T\sigma}}{2\pi}$	Polarisationsmaximum gegen einfallenden Strahl
Au	1,04	$17{,}4 . 10^5$	$4{,}41 . 10^{-5}$	$1 . 10^{-5}$	118—120°
Ag	0,74	$24{,}3 . 10^5$	$4{,}41 . 10^{-5}$	$1 . 10^{-5}$	110°
Pt	8,41	$2{,}14 . 10^5$	$4{,}41 . 10^{-5}$	$3{,}4 . 10^{-6}$	115°

bei Anwendung des höheren spezifischen Widerstandes wesentlich enger ziehen als bei jenem für den stationären Strom, den ich ursprünglich verwendete. Es bleibt aber die obere Grenze bei *Au* und *Ag* noch immer 5 mal grösser wie die untere Grenze.

Besondes aber bei *Pt* ist die Wellenlänge noch immer 10 mal grösser als die untere Grenze $\frac{\sqrt{T\sigma}}{2\pi}$, so dass einesteils in J. J. Thomsons Theorie kein innerer Widerspruch zu liegen scheint; anderenteils ist es noch immer möglich, obige Theorie auf die Metallsuspensionen anzuwenden. Gerade das kolloidale Platin, das die Voraussetzungen am besten erfüllt, das am reinsten und dauerhaftesten herstellbar ist und durch letzteren Umstand auf grössere Gleichartigkeit der suspendierten Teilchen schliessen lässt, zeigt die von der Theorie geforderten Erscheinungen am deutlichsten. Wie aus meinen quantitativen Messungen hervorgeht, ist trotz des im Vergleiche zu *Au*- und *Ag*-Kolloiden geringeren Metallgehaltes der untersuchten *Pt*-Suspensionen ein grösserer Bruchteil (50—63 Proz.) des von diesem diffus reflektierten Lichtes planpolarisiert als bei jenen stärker konzentrierten. Wären bei diesem und den *Au*- und *Ag*-Suspensionen die Voraussetzungen von J. J. Thomsons Theorie exakt erfüllt, dann müssten auch deren Konsequenzen exakt eintreten, d. h. es müssten auf dem Kegelmantel, dessen Scheitelwinkel 120° mit der Richtung des einfallenden Strahles einschliesst, die diffus reflektierten Strahlen total planpolarisiert sein. Nun wurde bei den *Au*-Suspensionen das Polarisationsmaximum im Intervalle von 118—120°, bei *Ag* und *Pt* unter 110 resp. 115° gefunden, wobei bei *Au* und *Ag* nur 30—50 Proz. des diffus reflektierten Lichtes planpolarisiert waren.

Es scheint also die Annahme berechtigt, dass eben jene suspendierten Teilchen die Erscheinung zustande kommen lassen, die den Voraussetzungen genügen, während — wie ich ausdrücklich erwähnte — die andern die Reinheit der Erscheinung stören und schwächen. Und ebendies spricht wieder für die Richtigkeit der Anwendung von J. J. Thomsons Theorie, die, wie Pockels, l. c., S. 154 selbst erwähnt, verlangt, dass bei wachsendem Durchmesser der das Licht zerstreuenden Kugeln die Richtung maximaler Polarisation gegen die zum einfallenden Strahle senkrechte Ebene hinrücken, also durchaus in Übereinstimmung mit der an den Suspensionen gemessenen maximalen Polarisationsrichtung zwischen 110 und 120°. Wie ich also schon in meiner Abhandlung schloss, scheinen in den Kolloiden verschiedene Teilchen suspendiert zu sein, und zwar solche, die den Voraussetzungen von J. J. Thomsons Theorie genügen und das Polarisationsmaximum zwischen 110—120° hervorrufen, und solche, die den Voraussetzungen nicht genügen und daher die Reinheit der Erscheinung stören.

Um aber über die Natur dieser suspendierten Teilchen sowie über deren Grössenordnung einen weiteren von der vorigen Methode unabhängigen Aufschluss zu erhalten, benutzte ich eine zweite an diesen Suspensionen beobachtete Erscheinung. Beim kolloidalen *Au* z. B. lässt sich leicht eine von der Wellenlänge $\lambda = 600\ \mu\mu$ kommende, über das ganze sichtbare Spektrum reichende Absorption, die im Intervalle $\lambda = 490 — 520\ \mu\mu$ ein ganz flaches Maximum erreicht, sodann langsam abfällt, so dass sogar im Ultraviolett noch deutlich konstatierbare Absorption vorhanden ist, nachweisen. Ähnlich, aber mit denselben charakteristischen Zügen bei den anderen Kolloiden. Es schien mir naheliegend, dass diese Absorption durch Resonanz der Metallteilchen selbst auf die elektrischen Schwingungen der Lichtwellen entstehe, aber einen wesentlich anderen Vorgang darstellt, wie die scharfen Absorptionsstreifen der selektiven Absorption und damit verbundenen anomalen Dispersion, die durch intermolekulare Resonanz erklärt werden. Mit einer gewissen Näherung kann man nach dem ersten Teile der Untersuchungen zumindest einem Teile der suspendierten Partikeln angenähert Kugelgestalt zuschreiben. Da in einer solchen Metallsuspension je nach Art der Herstellung, nach Dauer des unterhaltenen Lichtbogens, nach Reinheit und Temperatur des Wassers, in dem die Zerstäubung vorgenommen wird, und noch nach vielen anderen wesentlichen Umständen Teilchen verschiedenster

Grösse enthalten sind, wie es die Messungen von Zsigmondy-Siedentopf direkt bestätigen, kann es sich im folgenden nur um eine angenäherte Grössenordnung handeln. Nach obiger Erklärung der Absorption nahm ich an, dass die Wellenlänge des Absorptionsmaximums mit dem elektrischen Eigenton der eingelagerten Metallkugeln zusammenfalle. Da es sich nur um eine Näherung handeln konnte, benützte ich den Grundton der freien Eigenschwingung einer ideal gutleitenden Kugel, der von Thomson durch den Grenzübergang zum spezifischen Leitungswiderstand o gewonnen wird. Wollte man sich nicht mit dieser Näherung begnügen, sondern dem Umstande gerecht werden, dass die Leitfähigkeit der Kugeln nicht unendlich gross ist, sondern etwa die in Tabelle I angegebene Grösse hat, dann dürfte man nicht mit diesem Idealfalle Thomsons rechnen, sondern müsste in die transzendente Gleichung

$$\sigma \frac{\frac{d}{da}\left\{a\, S_n(\lambda' a)\right\}}{S_n(\lambda' a)} = \frac{4\pi}{i\rho K} \frac{\frac{d}{da}\left\{a\, E_n(\lambda a)\right\}}{E_n(\lambda a)} \quad (2)^1)$$

in λ' die spezifische Leitfähigkeit der betreffenden Kugel einsetzen und sodann die Wurzeln λ dieser Gleichung, die für Dämpfung und Schwingungszahlen der freien Eigentöne der Kugeln des betreffenden Leitungswiderstandes charakteristisch sind, erst berechnen. Dieser komplizierten Aufgabe unterzog ich mich nicht, sondern begnügte mich mit früher erwähnter Näherung der freien Grundschwingung einer ideal leitenden Kugel. Es berechnet sich aus ihr der mittlere Teilchenradius durch

$$a = \frac{\sqrt{3}}{4\pi n}\lambda = 0{,}103\,\lambda. \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

In Anbetracht der bereits eingeführten Näherung fällt auch die Korrektur, die Herr Prof. Pockels verlangt und die dem Umstande entspringt, dass der Ton der freien und erzwungenen Schwingung nicht vollständig übereinstimmt, nicht ins Gewicht. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur fände man den von (3) nur wenig abweichenden Wert

$$a = \frac{1}{5{,}7\,n}\lambda = 0{,}131\,\lambda \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wobei λ die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bedeutet.

Doch erhebt Herr Prof. Pockels gegen die Erklärung der Absorption durch die Resonanz der kleinen Metallpartikel einen anderen prinzipiellen Einwand. Die durch die Ausstrahlung bedingte Dämpfung[2]) leitender Kugeln ist viel zu gross, um noch eine deutliche Resonanz zustande kommen zu lassen. Allerdings scheint sich dieser Einwand hauptsächlich gegen die daraus gefolgerten Erklärungen Woods und Kossonogoffs für die scharfe selektive Reflexion und Absorption von auf Glas niedergeschlagenen Metallpartikeln zu beziehen.[1]) Es müsste bei Erklärung der Absorption durch die erzwungenen Schwingungen der in dem Kolloide eingelagerten Metallkugeln — wie sich aus Pockels Ausführungen S. 155 ergiebt — bei $^2/_3$ resp. $^4/_3$ Wellenlänge maximaler Resonanz die Intensität noch 0,5 bezw. 0,68 ihres Maximalwertes betragen, also, wenn die maximale Resonanz etwa in der Mitte des sichtbaren Spektrums läge, dürfte bis zu dessen Grenzen nur ein geringerer Abfall der relativen (auf die Intensität der einfallenden Strahlung) bezogenen Intensität der von der Kugel zerstreuten Wellen stattfinden. Und gerade diese Forderung der Theorie erfüllt sich an den Metallkolloiden sehr gut, besonders wenn man bei geringerer Konzentration vom wechselseitigen Einfluss der Teilchen sicher frei ist. Es handelt sich bei diesen durchaus um ganz breite Absorptionen. Ein z. B. qualitativ gemessenes *Au* lässt bei $\lambda = 676\ \mu\mu$ 33 Proz. des einfallenden Lichtes durch, erreicht von $\lambda = 524 - 512\ \mu\mu$ ein ganz flaches Maximum der Absorption, in dem es noch 10 Proz. Lichtes durchlässt und lässt bei $\lambda = 420\ \mu\mu$ wieder 19 Proz. Lichtes durch, absorbiert langsam abfallend auch noch im Ultraviolett. Ganz ähnlich auch bei den anderen Suspensionen. Es scheint also gerade dieses Phänomen für die Möglichkeit der Resonanz der Metallteilchen zu sprechen. Berechnet man vermittelst der Formeln 3 und 4 aus den beobachteten Absorptionsmaximis die mittleren Teilchendurchmesser, so ergeben sich nachfolgende kaum voneinander abweichende Werte:

1) J. J. Thomson, Rec. res. p. 367.

2) Das Dämpfungsverhältnis (s. Pockels, l. c., S. 155) für eine metallische Kugel ist

$$\varepsilon = e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{3}}} = \frac{1}{35}$$

für ein Rotationsellipsoid von der num. Exzentrizität e für Schwingungen längs der grossen Achse

$$\varepsilon = e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{3}}\frac{0{,}5 - 0{,}03\,e^4 + \ldots}{0{,}5 + 0{,}133\,e^2 + 0{,}061\,e^4 + \ldots}}$$

also für Achsenverhältnis 1 : 2 gleich $\frac{1}{15}$

woraus ersichtlich, dass eine ganz geringe längliche Gestalt die Dämpfung ganz bedeutend herabsetzt, für die mittlere Grösse der Teilchen jedoch minder ausschlaggebend ist. (Wien. Akad. Ber. 113. Febr. 1904; F. Ehrenhaft, Elektrische Schwingungen des rot. Ellipsoids).

1) Es ist zweckmässig, an dieser Stelle die von Pockels S. 156 citierten Resonatorenversuche im Gebiete der längeren Wellen zu ergänzen durch den „Hertzschen Gitterversuch im Gebiete der sichtbaren Strahlung"; Prof. F. Braun, Ber. der k. preuss. Akad. phys. mat. Kl. 21. Januar 1904, die für die Erklärungen ebengenannter Autoren von Einfluss sein könnten.

Tabelle II.

	$2a$ in Centimeter nach Formel	
	(3)	(4)
Pt . . .	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
Au . . .	$1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
Ag . . .	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$

also Werte, die für *Au* und *Ag* nahe an die untere Grenze, für *Pt* aber in die Mitte jenes engen Intervalles für die Teilchengrösse fallen, das J. J. Thomsons Theorie der diffusen Reflexion des Lichtes für die Grösse jener Teilchen vorschreibt, die das diffus zerstreute Licht nahe an 120^0 gegen den einfallenden Strahl in die Einfallsebene planpolarisieren. Es geben also die zwei voneinander unabhängigen Theorien der diffusen Reflexion des Lichtes und der optischen Resonanz der kleinen Metallkugeln Übereinstimmungen, die in den Tabellen I und II zahlenmässig festgelegt sind.

Ich verhehle mir keineswegs, dass die hier gegebenen Theorien zur Erklärung der Erscheinungen noch mancher Korrektur bedürfen. Wie die von Pockels vorgeschlagene Erklärung der Farbenphänomene von Metallniederschlägen durch Beugung und Interferenz, die bisher noch aussteht, auch für die an den Metallsuspensionen beobachteten Erscheinungen zu verwenden wäre, ist noch abzuwarten.

Jedenfalls scheinen mir Thomsons Theorie der diffusen Reflexion und die optische Resonanz mit den Beobachtungen an Metallkolloiden sowie die aus beiden voneinander unabhängigen Theorien gezogenen Schlüsse untereinander in guter Übereinstimmung zu stehen.

Wien, II. physik. Inst. d. k. k. Universität, Ostern 1904.

(Eingegangen 9. April 1904.)

Das Spektrum der Stickstoffflamme.

Von J. Schniederjost.

Wird hochgespannter Wechselstrom durch eine Funkenstrecke zur Entladung gebracht, dann bildet sich eine Lichterscheinung aus, die man mit Recht als eine „Stickstoffflamme" bezeichnen kann, da Muthmann und Hofer[1]) gezeigt haben, dass sich bei dieser Entladung ein Teil des Stickstoffes und Sauerstoffes der Luft zu Stickoxyd und weiter zu Stickstoffdioxyd (NO und NO_2) verbinden. Auf die freundliche Anregung des Herrn Prof. Dr. Dorn hin und mit dessen gütiger Unterstützung, wofür ich auch hier besten Dank sage, habe ich das Spektrum dieser „Stickstoffflamme" mit dem grossen Quarzspektrographen des hiesigen Institutes photographiert. Die Flamme wurde dabei in folgender Weise erzeugt: Der Strom einer Wechselstrommaschine von etwa 50 Perioden in der Sekunde wurde in einer Stärke bis zu 15 Ampère hindurchgeleitet durch einen grossen Induktionsapparat für 60 cm Schlagweite, der von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft gebaut ist und dessen Primärwickelung aus vier Teilen besteht, die parallel geschaltet waren. Zwischen den Polen der Sekundärwickelung, der keine Kapazität zugeschaltet war, erfolgte die Entladung noch bei einer Luftstrecke von ca. 10 cm, bei einem Abstand von 4 cm gingen von jeder Elektrode eine Flamme aus, die wohl durch den entstehenden warmen Luftstrom nach oben gelenkt wurde und dort eine Spitze bildete, also ähnlich war der Flamme eines Gases, das aus horizontalem Rohr mit mässigem Druck ausströmt. Die Spitzen der beiden Flammen legten sich gegeneinander, ihre Grösse war etwa $1^1/_2$ bis 2 cm. Der geringste Luftzug störte übrigens das ruhige Brennen der Flamme. Das Spektrum dieses Lichtes wurde nun photographiert, dabei sollte besonders festgestellt werden, ob auch die dritte Gruppe aus dem positiven Bandenspektrum der Luft erscheinen würde, die in der Geisslerröhre nicht entsteht bei Gegenwart von reinem Stickstoff, sondern nur dann, wenn dem Stickstoff Sauerstoff, sei es auch nur in geringen Spuren, zugesetzt ist. Die Aufnahmen, die 3 bis 5 Minuten dauerten, ergaben folgendes Bild: Ziemlich kräftig erschienen die Wasserdampfbanden bei 3063 und 2810 $A^0.E.$, dann die zweite Gruppe der positiven Luftbanden von 3941 bis 2813 $A^0.E.$, und endlich die gesuchte dritte Gruppe des Luftspektrums zwischen den Wellenlängen 3009 bis 2150. Damit ist also festgestellt, dass diese letzte Gruppe nicht bloss in der Geisslerröhre, sondern auch bei Atmosphärendruck erhalten werden kann, ihr Aussehen ist in beiden Fällen das gleiche, Unterschiede etwa in dem Abklingen der Intensität waren nicht zu bemerken.

Halle a. S., 8. April 1904, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 11. April 1904.)

1) W. Muthmann u. H. Hofer: Über die Verbrennung des Stickstoffes zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme. Ber. der deutschen chem. Gesellschaft **36**, 438–453, 1903.

REFERATE.

Instrumentenkunde.

Besorgt von E. Bose.

Quarzglas.

Den Bemühungen der Firmen Heraeus[1]) (Hanau) und Siebert & Kühn (Cassel) ist es in den letzten Jahren gelungen, aus geschmolzenem Quarz Gefässe selbst komplizierterer Form herzustellen, deren physikalische sowohl wie chemische Eigenschaften sie als ideale „Glas"-Gefässe erscheinen lassen.

Zur Erreichung dieses Zieles waren mannigfache Schwierigkeiten zu überwinden, vor allem die Herstellung einer klaren, d. h. luftbläschenfreien Quarzschmelze. Es gelang dies Heraeus durch Benutzung der von ihm in den Handel eingeführten Gefässe aus reinem Iridium, dem einzigen Metall, das die zum Schmelzen nötige Temperatur von ca. 1850° aushält. In diesen Gefässen wird der in der Natur in vorzüglicher Reinheit vorkommende Bergkrystall zum Schmelzen gebracht. Bei etwa 570° erfährt der Quarz eine plötzliche Änderung seiner bis dahin stetigen Ausdehnung, der eine Änderung der optischen Eigenschaften parallel geht. Infolge dieser Unstetigkeit zerspringen in diesem Temperaturgebiet einigermassen grosse Stücke in zahlreiche Splitter. Der Versuch, auf 1000° erhitzte und dann durch Abschrecken im Wasser unklar gewordene, d. h. in kleinste Teilchen zerfallene Quarzstücke direkt im Knallgasgebläse zu schmelzen, führte deshalb nicht zum Ziele, da das entstehende Glas, wie leicht erklärlich, dicht erfüllt war mit kleinsten Luftbläschen. Dagegen gelang es, in einem aus Kalk oder Magnesia bestehenden und mit einer grossen Knallgasflamme geheizten Ofen, unter beständiger Kontrollierung der Temperatur mittels Thermoelementen aus Iridium und Iridium-Ruthenlegierung, aus grossen Quarzstücken eine klare Schmelze zu erhalten, die nur einzelne grössere, wegen der grossen Zähigkeit der Masse auch durch langandauerndes Erhitzen nicht zum Aufsteigen zu bewegende Luftblasen enthielt. Der Übergang in die glasige Modifikation erfolgt bei etwa 1700°.

Die Firma Siebert & Kühn vermochte dann aus dieser Schmelze Gefässe verschiedenster Form herzustellen. Es geschieht dies in der Weise, dass zunächst Hohlkugeln von ca. 50 ccm Inhalt aus einem einzigen Stück Quarzglas geblasen und dann diese Kugeln weiter verarbeitet werden.

Physikalische Eigenschaften des Quarzglases:

In betreff des Erweichungspunktes ist zu bemerken, dass bei 1350° einigermassen starkwandige Gefässe ein Vakuum stundenlang aushalten, ohne deformiert zu werden, und dass das Glas bei 1500° schon merklich plastisch ist. Bei etwa 2300° verdampft die Kieselsäure sehr stark, wobei sich der Dampf zu einem weissen Mehl kondensiert. Das spezifische Gewicht des Glases beträgt 2,22, die Härte liegt zwischen Feldspat und Quarz. Sein Ausdehnungskoeffizient ist weit kleiner als der aller bekannten Körper, er beträgt bis 1000° etwa nur $^1/_{17}$ desjenigen von Platin; infolgedessen kann man weissglühende Gefässe in Wasser tauchen, ohne dass sie zerspringen. Der Brechungsindex beträgt für D 1,4585, die Dispersion für C—F 0,00676. Ferner ist Quarz bekanntlich vollkommen durchlässig für die ultraviolette Strahlung, weshalb auch Vakuumröhren aus Quarzglas für manche Zwecke Bedeutung gewinnen dürften. Besonders erwähnenswert ist die starke Ozonbildung in der Umgebung von Vakuumröhren aus Quarzglas, speziell bei Quecksilberlampen aus Quarzglas (s. u.). Die Zuleitungen zu den Elektroden bestehen aus eingeschmolzenen Iridiumdrähten, wobei aber die bei der Abkühlung entstehenden feinen Spalten zwischen Draht und Glas noch der Nachdichtung mittels anderer Stoffe bedürfen.

Chemische Eigenschaften: Quarzglas ist unangreifbar für Wasser (Leitfähigkeitsbestimmungen), Säuren und Salzlösungen, angreifbar durch alkalische Flüssigkeiten. Wegen der letzteren Thatsache sind die Gefässe sehr sorgfältig zu reinigen und wegen des Alkaligehalts des Schweisses vor Berührung mit den Fingern zu bewahren. Bei hohen Temperaturen sind alle Oxyde gefährlich. Erwärmt man ein frei in einem Porzellanrohr befindliches Quarzrohr auf etwa 1300°, so wird dessen Oberfläche beim Abkühlen plötzlich trüb und undurchsichtig, da sich an ihr durch verbrannte Staubteilchen usw. ein dünner Silikatschmelzfluss bildet; beim Erhitzen in einem geschlossenen Platinrohr bleibt die Erscheinung aus. Das Glas verbindet sich ferner bei hoher Temperatur mit Phosphorsäure zu krystallisierter Kieselphosphorsäure, auch beim Glühen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia. Von oxydfreien Metallen wird das Glas auch bei den höchsten Temperaturen nicht angegriffen. Für Wasserstoff zeigt es bei höheren Temperaturen eine schwache Durchlässigkeit, die indessen erst im Erweichungsgebiet merkbare Werte erreichen dürfte.

Neuerdings stellen Siebert & Kühn auch hochgradige Thermometer aus Quarz her. Als Füllungsmaterial dient Quecksilber. Es wurden

1) Heraeus, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 847, 1903; C. Siebert, ibid. **10**, 158, 1904. (Vgl. auch diese Zeitschr. **5**, 33, 1904.)

zunächst Einschlussthermometer bis 580° hergestellt, die mit Stickstoff von 20 Atm. Druck gefüllt waren. Nach mehrmaligem Erhitzen war kein Anstieg des Quecksilbers zu bemerken. Mit Quecksilber und Stickstoff von 60 Atm. gefüllte Thermometer gestatten Temperaturen bis 720° mit Sicherheit zu messen, sie zeigen sich den bisherigen hochgradigen Thermometern aus Jenaer Borosilikatglas in mancher Beziehung überlegen. Die Skala besteht aus Nickelstahl. Die Länge der Thermometer beträgt etwa 35 cm, sie haben eine Teilung in $^5/_1{}^0$ von 300 bis 750° Celsius.

Sehr aussichtsvoll dürfte auch die kürzlich von Heraeus gebaute Quecksilberbogenlampe [1]) aus Quarz sein, vor allem als intensive Strahlungsquelle für ultraviolettes Licht, auf dessen Vorhandensein schon der starke Ozongeruch bei Beginn des Brennens der Lampe hinweist.

[1]) Vergl. M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 123, 1904.

F. Krüger.

(Eingegangen 17. März 1904.)

BESPRECHUNGEN.

Johannes Frischauf, Grundriss der theoretischen Astronomie und der Geschichte der Planetentheorien. 2. Auflage, gr. 8. XV und 199 S. mit 22 Figuren. Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1903. Mk. 5,—.

J. F. Encke, Über die Bestimmung einer elliptischen Bahn aus drei vollständigen Beobachtungen. — P. A. Hansen, Über die Bestimmung der Bahn eines Himmelskörpers aus drei Beobachtungen. (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, No. 141.) Herausgegeben von J. Bauschinger. 8. 162 S. Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1903. Gebunden Mk. 2,50.

Zwei erfreuliche Erscheinungen! Das Buch von Frischauf giebt in knapper und übersichtlicher Form die von Olbers und Gauss stammenden klassischen Methoden der Bahnbestimmung. Der historische Abschnitt verweilt besonders bei Kepler und erregt den Wunsch auf das lebhafteste, die für alle Naturwissenschaft vorbildliche Forschungsweise dieses Genius möge einmal erschöpfend dargestellt werden.

Encke und Hansen haben die Gausssche Methode vereinfacht unter Verzicht auf eine gewisse von Gauss erstrebte, in der Praxis meist überflüssige Strenge. Die Enckesche Darstellung erscheint zur Einführung besonders geeignet. Der Herausgeber hat sich ein spezielles Verdienst dadurch erworben, dass er dem Büchlein das Rechenschema der Enckeschen Methode in der durch vielfachen Gebrauch abgerundeten Form beigefügt hat, in welcher diese Methode gegenwärtig auf dem Berliner Recheninstitut benutzt wird.

K. Schwarzschild.

(Eingegangen 19. Februar 1904.)

Nachtrag und Berichtigung zu dem Bericht über die X. Versammlung der Deutschen Meteorologischen Gesellschaft in Berlin vom 7. bis 9. April 1904.

In dem citierten Bericht ist ein Vortrag nicht erwähnt worden, über den der Vortragende freundlichst folgendes Selbstreferat zur Verfügung stellt:

Steffens-Berlin demonstriert eine neue Ölungsvorrichtung und Lagerung mit hermetischem Abschluss gegen das Eindringen von Staub und Feuchtigkeit für Windfahnen; ferner einen Apparat zur Registrierung des Niederschlages, sowohl des Regens als auch des Schnees; und schliesslich ein Registriersystem zur kontin. Aufzeichnung der Schwankungen der Resultanten aus oszillatorisch fortschreitenden Bewegungen. Letztere Vorrichtung bezweckt bei Körpern, welche um eine Gleichgewichtslage schwingen, die Schwingungen zu eliminieren und lediglich die Änderungen der Gleichgewichtslage aufzuzeichnen, wodurch das Studium der Details der Phänomene ermöglicht wird. Vortragender zeigt eine Anwendung dieses Systems zur Registrierung der Windrichtung in Gestalt einer dünnen Kurve unter Ausschaltung der Fahnenschwingungen.

Weiterhin ist das Referat über Börnstein-Berlin (S. 308, 2. Spalte) dahin zu verbessern, dass der Isoplethenfläche des Luftdrucks nicht die Reihendarstellung, sondern die Beobachtungen selbst zu Grunde liegen, und dass die Vermutung des Vortragenden dahin geht, dass weitere Studien wahrscheinlich ergeben werden, dass die Reihendarstellung nur den Wert mathematischer Ausgleichung besitzt. A. Nippoldt.

(Eingegangen 11. Juni 1904.)

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Es habilitierte sich: Dr. Paul Gast in Darmstadt für Geodäsie und astronomische Ortsbestimmung. Dr. Willy Hinrichsen in Aachen für physikalische Chemie. Dr. Karl Beck in Leipzig für Chemie.

Es erhielt den Titel Professor: Privatdozent Dr. E. Rupp in Marburg. Privatdozent Dr. F. Dolezalek in Berlin.

Es wurden berufen: Prof. Dr. F. Schilling aus Göttingen an die technische Hochschule in Danzig. Prof. Dr. von Mangold aus Aachen ebenfalls dorthin, beide für Mathematik.

Es tritt in den Ruhestand: Prof. Dr. K. Pape in Königsberg.

Es starb: Prof. Dr. Albert Rilliet, Genf. Prof. Dr. V. Merz, früher in Zürich. Prof. Dr. Karl Bopp, früher in Stuttgart.

Für die Redaktion verantwortlich Privatdozent Dr. Emil Bose in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.